

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Michel ALFÉRIEFF

INGÉNIEUR DIPLOMÉ I. E. G.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA MÉTALLISATION
DE L'ACIER.

2^e THÈSE. — INFLUENCE DE L'HYDROGÈNE SUR LA CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE
DES MATÉRIAUX CALORIFUGES.

Soutenues le

1943, devant la Commission d'Examen.

MM. E. DARMOIS *Président.*

J. CABANNES.....

Y. ROCARD.....

} *Examineurs.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

LIBRAIRE DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55

1943

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Michel ALFÉRIEFF

INGÉNIEUR DIPLOMÉ I. E. G.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA MÉTALLISATION
DE L'ACIER.

2^e THÈSE. — INFLUENCE DE L'HYDROGÈNE SUR LA CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE
DES MATÉRIAUX CALORIFUGES.

Soutenues le

1943, devant la Commission d'Examen.

MM. E. DARMOIS *Président.*

J. CABANNES..... } *Examineurs.*

Y. ROCARD..... }

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

LIBRAIRE DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55

1943

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

MM.

Doyens honoraires... { M. MOLLIARD.
C. MAURAIN.

Doyen..... Paul MONTEL, *Professeur*, Théorie des fonctions.

Professeurs honoraires	{	Léon BRILLOUIN.	PORTIER.	WINTREBERT.	CARTAN.
		AUGER.	LAPICQUE.	DUBOSCQ.	E. BOREL.
		DANGEARD.	G. BERTRAND.	BOHN.	A. COTTON.
		LESPIAU.	Ch. FABRY.	RABAUD.	J. DRACH.
		VESSIOT.	Léon BERTRAND.	CAULLERY.	M. GUICHARD.
					LABROUSTE.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ...	T	Zoologie.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
L. BLARINGHEM...	T	Botanique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CHAZY.....	T Mécanique céleste.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY.....	T	Géométrie supérieure.	CROZE.....	T Physique théorique et Physique céleste.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
G. BRUHAT.....	T	Physique.	VALIRON.....	T Calcul différentiel et intégral.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et Géologie appliquée.
A. DEBIERNE.....	T	Physique générale et Radio-activité.	MILLOT.....	Biologie animale (P. C. B.).
L. DUNOYER.....	T	Chimie physique.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
M. JAVILLIER.....	T	Chimie biologique.	VAVON.....	T Analyse et mesures chimiques.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.	G. DARMOIS.....	T Mathématiques générales.
Ch. JACOB.....	T	Géologie.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.	AUBEL.....	Chimie biologique.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.	Jacques BOUERCART	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. ESCLANGON...	T	Astronomie.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radio-activité.
H. BÉGHIN.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	PLANTFOL.....	T Botanique.
FOCH.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	CABANNES.....	T Recherches physiques.
PAUTHENIER.....	T	Recherches physiques.	GRASSÉ.....	T Zoologie (évolution des êtres organisés).
De BROGLIE.....	T	Théories physiques.	PRÉVOST.....	Chimie organique.
CHRÉTIEN.....	T	Optique appliquée.	BOULIGAND.....	Mathématiques.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	CHAUDRON.....	Chimie (P. C. B.).
VILLEY.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	WYART.....	Minéralogie.
COMBES.....	T	Physiologie végétale.	TEISSIER.....	Zoologie.
GARNIER.....	T	Application de l'Analyse à la Géométrie.	MANGENOT.....	Biologie végétale (P. C. B.).
PÉRES.....	T	Mécanique rationnelle.	P. AUGER.....	Physique.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.	MONNIER.....	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	T	Technique Aéronautique.	PIVETEAU.....	Géologie.
			ROCARD.....	Physique.
			H. CARTAN.....	Calcul différentiel.
			SCHAEFFER.....	T Physiologie générale.
			LAFFITTE.....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A LA CHÈRE MÉMOIRE
DE MES PARENTS

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

DE LA

MÉTALLISATION DE L'ACIER

PRÉAMBULE.

Le problème de la protection de l'acier contre la corrosion est un des sujets les plus étudiés par la science et par la technique modernes. En particulier, un grand nombre de travaux ont été consacrés dernièrement aux procédés usuels de revêtement métallique dits à chaud ou autrepé.

Par contre, aucune étude n'a été publiée jusqu'à ce jour, à notre connaissance, au sujet des procédés nouveaux proposés ces dernières années, qui sont basés sur le principe de la métallisation à chaud consécutive au recuit dans l'atmosphère dite réductrice (1).

La présente thèse est consacrée à l'exposé et à l'étude de l'un de ces derniers procédés, proposé par nous, en vue d'établir des règles scientifiques en accord avec les résultats pratiques obtenus et de dégager ensuite une théorie directrice générale.

Il nous semble en outre que la divulgation scientifique et technique de cette théorie présenterait un certain intérêt général du fait que le principe faisant l'objet de cette étude trouvera très probablement, dans

(1) Ces procédés, étant tout récents, n'ont pas encore trouvé une appellation consacrée, et nous nous proposons, pour faciliter l'exposé, de les désigner sous le nom de « procédés de métallisation à chaud sous gaz ».

un avenir proche, un champ d'application beaucoup plus large. En effet, rien ne s'oppose, à notre avis, à l'application industrielle de ce principe non seulement pour le revêtement de l'acier à chaud, mais pour la métallisation d'autres métaux également et par d'autres procédés.

Nous espérons donc que la présente étude, qui résume les points essentiels du résultat de notre travail expérimental pendant de nombreuses années, permettrait de tracer les points de départ pour d'autres recherches scientifiques et techniques et apporterait ainsi notre modeste collaboration à l'étude du problème important de la lutte contre la corrosion en général.

Nous tenons à renouveler ici toute notre gratitude à M. le professeur E. Darmois, qui a bien voulu assurer la direction de nos recherches et la présidence de la commission d'examen de notre thèse.

Nous présentons aussi nos remerciements respectueux à MM. les professeurs J. Cabannes et Y. Rocard pour avoir bien voulu s'intéresser à notre travail et accepter de faire partie des membres du jury.

Enfin nous ne voulons pas manquer d'exprimer notre reconnaissance et nos sincères remerciements à M. O. Yadoff, docteur ès sciences, qui, en qualité de chargé de recherches attaché à la Sorbonne, a bien voulu nous faire profiter de sa grande compétence et nous a guidé de ses conseils éclairés.

INTRODUCTION.

La métallisation à chaud est une des solutions industrielles du problème de la protection de l'acier contre la corrosion le plus généralement employées.

Le mode opératoire classique utilisé par cette solution [1, 2, 3, 4] comprend deux opérations principales : le *décapage* et l'*immersion* dans un bain de métal de recouvrement en fusion.

Le *décapage* a pour but la préparation de la surface de l'acier à métalliser, en faisant disparaître par un acide la couche d'oxyde qui le recouvre.

L'*immersion* se fait à travers une couche de « couvert » (ou flux), protégeant le métal en fusion contre l'oxydation et destiné également à débarrasser la surface de l'acier d'oxydes qui se reforment dans l'intervalle de temps séparant le décapage et l'immersion; la troisième fonction remplie par le couvert est de rendre possible l'introduction dans le bain de corps encore humides venant de sortir du bain de rinçage (1). L'introduction des corps humides dans un bain de métal en fusion sans couvert provoquerait l'effet bien connu de projections dangereuses de métal en dehors du bain. Le séchage préalable pour prévenir ces accidents provoquerait le danger de réoxydation des surfaces à métalliser.

En outre, le couvert a la fonction suivante : la dissolution de la couche de produits de la réaction qui se forme sur l'acier pendant le décapage.

Le nombre de recherches scientifiques et la quantité de brevets pris dans tous les pays, qui concernent ces procédés de métallisation, témoignent du grand intérêt porté au développement de cette branche importante de l'industrie, par la science et la technique modernes.

(1) Le rinçage et le séjour dans l'eau propre légèrement acidulée est nécessaire pour le lavage des pièces sortant du décapage et la protection des surfaces décapées contre leur réoxydation en contact avec l'air atmosphérique; cette réoxydation se produirait, autrement, dans l'intervalle de temps séparant le décapage et l'immersion dans le bain de métal en fusion. Pour le recouvrement de haute qualité, on a intérêt à faire prolonger ce séjour, afin de permettre à l'hydrogène absorbé par le métal, pendant le décapage, de se dégager. Les nombreuses expériences connues, par exemple [5] celles concernant la fabrication de fer blanc, ont démontré que plus long est le séjour permettant le dégagement de l'hydrogène, moins est poreux le recouvrement d'étain.

Ceci s'explique facilement en prenant en considération le fait que les procédés de métallisation, tels que la galvanisation, l'étamage et le plombage à chaud, quoique les plus anciens⁽¹⁾, sont de loin les plus répandus par suite de leur prix de revient peu élevé et de la haute qualité de protection obtenue. En effet, seulement, ces procédés permettent d'obtenir une couche intermédiaire de composés de métal de revêtement et de métal de base. Or, l'existence de cette couche intermédiaire est la condition essentielle pour l'obtention d'un revêtement adhérent capable de résister aux déformations mécaniques.

L'importance de cette industrie et la place qu'elle occupe dans l'économie mondiale sont illustrées par les chiffres donnés en ce qui concerne la galvanisation par Thalemann [8]. D'après cet auteur, on constate que la production mondiale annuelle de zinc, qui est de 1 500 000 tonnes environ, est la plus importante de tous les métaux après le fer, le cuivre et le plomb. Sur ce tonnage, 900 000 tonnes sont utilisées annuellement pour la galvanisation, dont 90 p. 100 pour la galvanisation à chaud et 10 p. 100 seulement pour tous les autres procédés de métallisation.

En ce qui concerne l'étain, la proportion de sa consommation mondiale, consacrée à la production de fer-blanc qui est fabriqué presque exclusivement par des procédés à chaud, a été de 40 p. 100 en 1936 [9].

Il est donc à noter que, malgré la diversité d'opinions très souvent rencontrée sur la valeur relative des différentes méthodes de métallisation, le développement et l'amélioration des procédés à chaud présenteraient par conséquent, en l'état actuel du développement technique, un intérêt pratique de tout premier ordre.

Il est indiscutable que de nombreux perfectionnements mécaniques ont été réalisés dans ce domaine au cours de la dernière décade.

De même, l'utilisation de fours électriques [10, 11, 2], ainsi que de fours dits « à tube radiant » [12] avait permis de rationaliser dans une large mesure les différents problèmes de chauffage.

Toutefois, il faut reconnaître que, jusqu'à ces derniers temps, très peu d'améliorations fondamentales ont été apportées aux méthodes anciennes de fabrication, et il faut admettre, avec Rawdon [4], que les procédés usuels de nos jours ont pratiquement tous les points essentiels du brevet français que Sorel a obtenu en 1836 pour le procédé de zingage.

Les plus importants inconvénients et difficultés de ces procédés sont les suivants :

(1) D'après Flower [6] l'étamage était connu par les Romains. Le chimiste français Melouin a fait, en 1741, des expériences pour zingage à chaud de feuilles de fer en appliquant le même principe que pour l'étamage déjà connu. Ces expériences font l'objet de son rapport à l'Académie royale en 1742 [7].

1° l'impossibilité de supprimer la porosité du revêtement pour l'étamage et le plombage, ce qui diminue la résistance à la corrosion de ces revêtements dans des proportions très grandes;

2° l'adhérence du revêtement souvent insuffisante, dans le cas de zingage, ce qui empêche le façonnage des produits déjà zingués dans le cas où les déformations qui en résultent dépassent certaines limites;

3° la formation de vapeurs toxiques dans le cas de cadmiage, ce qui arrête l'extension de l'application de ce revêtement rationnel et très avantageux dans un grand nombre de cas;

4° l'impossibilité de production industrielle d'un revêtement d'aluminium.

En ce qui concerne le problème particulièrement important de l'aluminage, de nombreuses tentatives ayant pour but de déposer à chaud l'aluminium sur l'acier ont été entreprises ces dernières années, surtout en Allemagne et aux U. S. A., en s'inspirant des méthodes usuelles de travail. Ces essais n'ont jamais donné de résultats, du fait du point de fusion relativement élevé de ce métal, ainsi que des particularités physiques et chimiques présentées par ce dernier à l'état liquide, rendant impossible l'application dans ce cas des méthodes de fabrication existantes.

Il est à noter, d'autre part, que l'aluminium ne peut pas être déposé sur l'acier par des méthodes électrolytiques, du fait qu'il se recouvre, étant soumis à l'électrolyse dans la plupart des solutions, d'une couche isolante. Les seules méthodes qui existaient jusqu'à ces derniers temps sont celles par cémentation, par projection ou par placage. La faible extension de ces derniers procédés s'explique par leur prix de revient prohibitif, ainsi que par le manque d'adhérence du revêtement obtenu.

Or, le revêtement d'aluminium déposé à chaud pour la protection rationnelle de l'acier dans les différents milieux corrosifs, a été préconisé depuis longtemps, ainsi que le remplacement par ce métal de l'étain de plus en plus déficient, pour la protection de l'acier destiné par exemple à la fabrication des boîtes à conserves.

En effet, l'étain figure parmi les métaux dont les réserves sont limitées et dont l'épuisement s'était précipité à tel titre que des plans de restriction ont été proposés déjà dès 1930 [13, 14].

Il est donc évident que la solution du problème de l'aluminage présenterait un intérêt tout à fait primordial.

Le nouveau procédé faisant l'objet de cette étude doit résoudre, d'après notre conviction, les problèmes susmentionnés. Il présente, en outre, comme nous le prouvons, une solution scientifique industrielle de la question la plus angoissante dans l'art de la métallisation, celle de l'aluminage de l'acier.

Ce procédé, basé sur le principe nouveau de la métallisation sous gaz, s'attaque aux causes premières des différents inconvénients et difficultés

de la métallisation à chaud et a, en conséquence, un certain caractère révolutionnaire.

Nous avons donc pensé qu'il serait avantageux de faire précéder l'exposé de ce procédé de l'analyse des méthodes existantes. La comparaison entre les modes opératoires existants et le procédé proposé fera ressortir ainsi avec plus de clarté l'intérêt théorique et pratique présenté par ce dernier.

Nous avons consacré, dans cet ordre d'idées, la première partie de notre thèse à l'examen basé sur des données récentes fournies par la science, des méthodes usuelles de métallisation à chaud.

Dans la deuxième partie, intitulée « Métallisation à chaud sous gaz », nous analysons les possibilités présentées par l'application de ce nouveau principe pour le cas de fabrication de tôle d'acier métallisée.

Enfin, dans la troisième partie de notre étude, nous exposons les résultats de notre travail expérimental qui sert d'appui à notre thèse, ce travail ayant été consacré au cas le plus difficile et le plus actuel de la métallisation, celui d'aluminage de tôle d'acier.

PREMIÈRE PARTIE.

MÉTHODES USUELLES DE MÉTALLISATION DE L'ACIER A CHAUD.

CHAPITRE I.

QUALITÉ PROTECTRICE DE REVÊTEMENT.

I. — Règles scientifiques.

Les études approfondies du mécanisme de la corrosion, entreprises ces dernières années [15, 16, 17, 18, 19], permettent de formuler des règles scientifiques générales qui peuvent servir de base pour l'appréciation de la qualité protectrice des différents revêtements métalliques.

Nous tâcherons, dans les paragraphes suivants, de résumer ces règles aussi brièvement que possible, en ne mentionnant que celles qui concernent directement le problème étudié en son état actuel.

Dans cet ordre d'idées, et pour simplifier notre tâche, nous ne prendrons pas en considération les particularités du mécanisme de corrosion à températures élevées. En effet, en l'état actuel de la question de la métallisation à chaud, seuls les métaux suivants à bas points de fusion sont utilisés industriellement.

	Point de fusion.
	⁰
Zinc.....	419,4
Étain.....	232
Plomb.....	327,4
Cadmium.....	321 [20]

Les procédés de métallisation à chaud usuels ne sont destinés, par conséquent, qu'à la protection de l'acier contre l'action des agents de corrosion et d'érosion à la température ordinaire (1).

II. — Propriétés du métal de protection qui influent sur la qualité du revêtement.

1. TENSION ÉLECTROMOTRICE. — Le métal protecteur doit avoir une tension électromotrice inférieure à celle du métal protégé (c'est-à-dire remplir la fonction anodique), ce qui est démontré par exemple d'une façon particulièrement évidente par Évans [16].

2. AFFINITÉ. — Le métal de recouvrement doit avoir une affinité réciproque avec le métal de base. La formation de couches d'alliage (ou d'alliages) constitue la condition nécessaire pour un recouvrement à chaud adhérent.

3. HOMOGÉNÉITÉ. — Le métal de recouvrement doit posséder, dans une mesure aussi grande que possible, l'homogénéité chimique et physique.

[L'hétérogénéité chimique et l'irrégularité structurale donneraient lieu à la corrosion locale par l'action électrochimique de couples en court-circuit.

D'après Grard [21], l'homogénéité intégrale, qui est d'ailleurs impossible à réaliser industriellement, comme il est souligné dans l'ouvrage cité, est définie de la façon suivante :

(1) La fabrication, par les procédés usuels à chaud, du revêtement d'aluminium, dont l'emploi pour la protection rationnelle de l'acier a été préconisé depuis longtemps [20, 2, 7], n'a pas reçu jusqu'à ces derniers temps d'application industrielle. Le point de fusion relativement élevé de l'aluminium (658° , 7) exclut la possibilité d'emploi des couverts habituels tels que le chlorure double de zinc et d'ammonium. D'autre part, la rapidité avec laquelle se forme le film d'oxyde sur ce métal et les difficultés purement mécaniques causées par la température de travail relativement élevée, empêchent l'utilisation des procédés usuels pour l'aluminiumage industriel. Par contre, le problème de l'aluminiumage industriel est résolu par le procédé faisant l'objet de cette thèse.

Il est à noter que la solution du problème de l'aluminiumage, toutes autres considérations scientifiques et économiques mises à part, présente un intérêt capital du fait de la possibilité que nous pouvons déjà préconiser pour la protection économique de l'acier contre la corrosion non seulement à des températures moyennes (650°), mais également à des températures élevées.

Cette possibilité offre un champ expérimental extrêmement intéressant et vaste, mais, malheureusement, le manque de documentation contrôlée ne nous permet pas encore de formuler des idées bien définies au sujet de cette dernière question.

L'homogénéité chimique : *a.* Homogénéité primaire (phase unique);
b. Homogénéité secondaire (absence d'impuretés hétérophases).

L'homogénéité physique : Régularité structurale (traitements thermiques). Absence de tensions locales (traitements mécaniques et thermiques). Égalité et poli des surfaces, etc.

4. PELLICULE PROTECTRICE D'OXYDES. — Le métal de revêtement doit former, sous l'attaque des agents de la corrosion, une pellicule continue et adhérente d'oxydes ou de sels insolubles s'opposant à toutes attaques ultérieures. Ce sujet est discuté d'une façon très approfondie par Hedges [15].

5. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Le métal de revêtement doit posséder en outre les propriétés physiques suivantes :

a. Dureté. — Plus grande est la dureté, plus grande est la résistance opposée aux agents de l'érosion.

b. Flexibilité. — Une flexibilité suffisante permet le pliage, le cintrage ou l'emboutissage que subissent généralement les objets métallisés, sans altération du revêtement.

c. Coefficient de dilatation se rapprochant de celui du métal de base, afin d'éviter la discontinuité du revêtement qui aurait pu prendre naissance pendant les changements de température.

III. — Propriétés du métal protégé qui influent sur la qualité du revêtement.

Outre l'affinité réciproque, la fonction cathodique et le coefficient de dilatation rapproché, le métal de base doit posséder l'homogénéité chimique et physique.

Les inclusions étrangères, telles que les scories siliceuses, les oxydes, le carbone sous forme de graphite et toutes autres impuretés, y compris les gaz occlus ⁽¹⁾, empêcheraient la formation de couches continues d'alliages métal de recouvrement-métal de base, dont la présence constitue la condition fondamentale nécessaire pour un recouvrement adhérent.

Il est à noter que l'hétérogénéité mécanique, provoquée par des déformations mécaniques et traitements thermiques non uniformes, peut donner naissance aux couples galvaniques, la partie écrouie étant généralement anodique et la partie non écrouie cathodique.

(1) D'après Troubine [22], les gaz occlus dans l'acier, tels que l'hydrogène et l'azote, doivent être considérés comme des composés chimiques, avec la seule différence que leur contenance est fonction de la température et du temps.

IV. — Qualités du revêtement proprement dit.

Outre les conditions énoncées ci-dessus en ce qui concerne les propriétés des métaux de recouvrement et de base, qui ne doivent pas subir d'altération au cours de processus de métallisation, le revêtement protecteur doit satisfaire aux règles suivantes :

1° Le revêtement ne doit pas présenter une solution de continuité, de façon à assurer la protection intégrale du métal de base.

2° La surface du revêtement doit être lisse et exempte, dans une mesure aussi grande que possible, de rainures et cavités même microscopiques qui auraient pu donner naissance à la corrosion locale par l'action des couples due à l'aération différentielle (Pile Evans) [16].

3° L'épaisseur du revêtement doit être suffisante pour résister aux agents d'érosion.

4° La couche d'alliage intermédiaire doit être plastique et uniforme, afin d'assurer l'adhérence du recouvrement pendant les opérations de pliage, de cintrage ou d'emboutissage d'objets métallisés.



CHAPITRE II.

EXAMEN DES MÉTHODES USUELLES DE MÉTALLISATION.

Examinons dans quelle mesure les règles énoncées dans le chapitre précédent sont satisfaites par les méthodes usuelles de la protection de l'acier par revêtement à chaud.

Remarque. — Afin de pouvoir formuler nos considérations avec plus de précision et de clarté, nous allons nous limiter en n'examinant que le cas particulier le plus intéressant et caractéristique du problème, celui de la métallisation des tôles et des feuillards.

En effet, le tonnage de la production mondiale de tôles et de feuillards métallisés dépasse celui de l'ensemble de tous les autres objets métallisés à chaud.

D'autre part, la valeur absolue de nos considérations ne serait diminuée ainsi que dans une mesure relativement faible du fait que le mode opératoire et surtout le mécanisme de protection obtenu ne vaient que très légèrement suivant la forme des objets.

En particulier, en ce qui concerne le fil, qui occupe la troisième place après les tôles dans la production mondiale d'objets métallisés, le procédé est essentiellement le même que dans le cas du feuillard. Les particularités de certains procédés spécifiques au revêtement de fil ont pour but surtout le traitement additionnel et postérieur à la métallisation proprement dite et n'apportent pas de changement aux principes fondamentaux du problème.

Les mêmes réflexions peuvent être admises comme valables pour les procédés de revêtement des tubes et autres corps creux dont les particularités consistent surtout en perfectionnements mécaniques.

I. — Métaux utilisés pour le revêtement.

I. Tensions électromotrices.

TABLEAU I.

Tensions électromotrices pour la concentration normale en ions.

	v
Sn^{++}	0,146 a
Pb^{++}	0,132 a
Fe^{++}	0,34 a
Cd^{++}	0,42 a
Zn^{++}	0,770 a
Al^{+++}	1,337 a

La comparaison des tensions électromotrices indiquées dans le Tableau I nous montre que seuls le cadmium, le zinc et l'aluminium ont une fonction protectrice anodique par rapport au fer.

De ce fait, la porosité des revêtements en ces métaux n'a pas grande importance, comme cela a été démontré en ce qui concerne par exemple le zinc, par Denison et Darnielle [24].

Il est à noter toutefois, comme il a été constaté par Gerhard Schikorr [25] que la réversibilité de potentiel du zinc par rapport au fer (le zinc remplissant la fonction cathodique) peut avoir lieu dans le cas où le revêtement est plongé dans l'eau chaude dont la température dépasse 60° C.

Par contre, l'étain et le plomb, étant cathodiques par rapport au fer, sont protecteurs dans le sens purement physique, c'est-à-dire en isolant le fer des agents extérieurs de corrosion. Un tel recouvrement n'est efficace que dans le cas où aucune partie du fer n'est exposée directement à l'action de l'atmosphère. Dans le cas contraire, même si les surfaces du fer mises à nu sont extrêmement petites, ces métaux travaillent comme accélérateurs de corrosion.

Toutefois, il est à noter que l'emploi de l'étain pour la fabrication du fer-blanc pour boîtes à conserves alimentaires se justifie si l'on tient compte du fait que la conservation implique l'absence d'oxygène [2].

D'autre part, Lueck et Blair [23] ont démontré que, dans une solution acide, en l'absence d'une quantité appréciable de substances oxydantes, la polarité du couple étain-fer est réversible; l'étain peut devenir anodique par rapport au fer grâce à son surpotentiel d'hydrogène plus élevé que celui du fer. Ce phénomène a lieu dans certaines boîtes de conserves. Dans ce cas, c'est l'étain qui se dissout autour du fer exposé à l'endroit des pores et la possibilité de l'effet toxique de l'étain doit être prise en considération.

Par contre, l'étamage des fils, suivant l'expression de de Lattre, « est un non-sens technique », ce qui est démontré, en outre, d'une façon explicite par Montelucci [26].

En ce qui concerne le plomb, dont l'usage pour la protection de l'acier, grâce à sa résistance remarquable à certains réactifs, est très répandu dans l'industrie électrique pour la fabrication des tubes isolateurs, il ne possède aucune affinité pour le fer. Le plombage s'effectue en incorporant au plomb un élément ou des éléments ayant à la fois de l'affinité pour le fer et pour le plomb. En choisissant convenablement ces éléments incorporés (par exemple zinc-étain), il serait probablement possible, comme proposé notamment par Clarens Mark, d'abaisser la tension électromotrice jusqu'à une valeur inférieure à celle du fer.

Il en résulte que la règle générale exigeant l'absence de porosité dans la couche de revêtement a une importance capitale pour le recouvrement en ces deux derniers métaux (étain et plomb). Or il est connu que c'est précisément pour ces deux derniers revêtements qu'il est presque impos-

sible d'éviter la présence de pores microscopiques spécifiques à ces revêtements (pin-holes).

2. AFFINITÉ. — *L'étain* forme très vite sur le fer une couche de composé Fe Sn^2 , qui arrête sa diffusion ultérieure et qui est, de ce fait, extrêmement mince [27].

Le zinc. — La couche de composé Fe Zn^3 et Fe Zn se forme très vite, mais a, dans la pratique, une épaisseur relativement grande.

L'aluminium possède une grande affinité avec le fer et, d'après notre expérience personnelle, peut être utilisé pour le revêtement à chaud à l'état pur.

La divergence de vues qui existe à ce sujet s'explique probablement par la difficulté de préserver contre l'oxydation, par les méthodes usuelles, à la température relativement élevée du bain, aussi bien le métal en fusion que celui de base. Les affirmations complètement erronées de Sang [7] et de De Lattre [2] qui s'accordent pour dire que l'aluminium ne possède aucune affinité pour le fer, s'expliquent certainement par l'insuffisance des méthodes utilisées par eux.

L'épaisseur de la couche de composé $\text{Al}^3 \text{Fe}$ augmente avec le temps d'immersion et surtout avec la température de travail.

Le cadmium pur montre, d'après Montelucci [26], une prise parfaite et une adhérence complète, malgré la probable absence d'alliage avec le fer.

Le plomb n'a aucune affinité pour le fer et est utilisé en incorporant au bain l'antimoine ou l'étain (fer-blanc terne) ou enfin l'étain et le zinc, comme il a été déjà mentionné plus haut.

3. HOMOGÉNÉITÉ. — a. *L'aluminium*. — Au point de vue pureté (qui constitue l'auto-protection de l'aluminium), il y a, d'après Grard [21], trois catégories :

Première catégorie : Métal dit 99,5 p. 100, c'est-à-dire dans lequel le total des impuretés fer et silicium est inférieur ou égal à 0,5 p. 100.

Deuxième catégorie : Métal dit 99 p. 100, dans lequel le total du fer et du silicium est inférieur ou égal à 1 p. 100.

Troisième catégorie : Métal dit 98-99 p. 100, c'est-à-dire dans lequel le total du fer et du silicium est inférieur à 2 p. 100.

Le métal affiné à 99,99 p. 100 par la Compagnie d'Alais, Froges et Camargue a une résistance remarquable à la corrosion.

L'incorporation des éléments suivants au bain d'aluminium a été préconisée pour réduire la formation des composés Al^3Fe :

- le magnésium,
- le silicium,
- le manganèse.

Examinons dans quelle mesure l'incorporation au bain d'aluminium de ces trois éléments affecte les qualités anticorrosives du revêtement.

Magnésium. --- Point de fusion 651° , poids spécifique 1,74, tension électromotrice 1 V 8 a approximativement, $\frac{Wd}{wD} = 0,84$.

Les expériences de P. Vachet [28] et Fournier [29] ont démontré que la résistance à la corrosion des alliages de l'aluminium et du magnésium est d'autant plus grande que les deux constituants sont plus purs. Il est à noter, à ce sujet, que le magnésium commercial a 99,4 p. 100 de pureté et contient comme impureté principale de l'aluminium. Sa résistance contre la corrosion n'est que légèrement inférieure à celle du magnésium sublimé [30].

La finesse de structure de ces alliages et l'homogénéité de la solution solide facilitent la formation d'une pellicule d'alumine continue et par conséquent protectrice. Il est à noter que les alliages d'aluminium actuellement très répandus avec 5 à 7 p. 100 de magnésium (Alumag) présentent une excellente résistance à la corrosion à condition de contenir le moins possible de fer et surtout de silicium.

Les études de Hanson et Gayler ont mis en évidence l'existence du composé binaire Al^3Mg^2 contenant en poids 37,5 p. 100 de magnésium et fondant à 465° .

Ce composé binaire forme avec l'aluminium un eutectique de 34,3 p. 100 de magnésium qui fond à 451° , d'après Dix et Keller.

Silicium. -- Point de fusion 1420° , poids spécifique 2,4, cathodique par rapport à l'or, $\left(\frac{Wd}{wD} = 2,04\right)$.

Il est connu que les alliages de l'aluminium et du silicium possèdent une bonne résistance à la corrosion [31].

(Alpax contient environ 13 p. 100 de silicium; l'eutectique Al-Si contient 11,5 p. 100 de silicium.)

Ce fait doit s'expliquer en prenant en considération la finesse de structure de ces alliages et l'extrême oxydabilité du silicium qui forme, en s'oxydant, une pellicule d'oxyde particulièrement mince et efficace [32].

Manganèse. — Point de fusion 1260° , poids spécifique 7,39, cathodique par rapport à l'aluminium et anodique par rapport au zinc, $\left(\frac{Wd}{wD} = 2,07\right)$.

Le manganèse, sensiblement neutre au point de vue corrosion, peut être utilisé dans la proportion de 0,5 à 1 p. 100, d'après Chaudron et Dandres [33].

L'alliage 1,5 p. 100 de Mn a la résistance à la corrosion comparable à celle de l'aluminium pur.

b. Zinc. — La composition du zinc commercial varie [34] dans des limites très larges, comme l'indique le Tableau II.

TABLEAU II.

Marques de zinc diverses.

Marques.	Zn.	Pb.	Fe.	Cd.	Divers.
Vieille Montagne (Belgique)...	99,95	0,04	0,012	—	—
	97,99	2,00	0,04	0,07	—
V. M. G. Belgique.....	99,05	0,66	0,26	—	0,03 Sn
Lipine Silésie.....	99,91	0,06	0,01	—	0,02 Sn
Américain première qualité...	99,96	0,02	0,02	—	—
Upper Bank.....	—	2,55	0,15	0,09	0,05 Sn
Bertha Zinc.....	99,98	—	0,024	—	—
Schlesischer Verein.....	98,363	1,1524	0,1	0,011	0,024 As

Comme il ressort de ce tableau, l'analyse du zinc commercial est effectivement très changeante, ce qui explique à notre avis la résistance contre la corrosion, très variable, présentée souvent par des objets galvanisés apparemment identiques et ayant la même épaisseur de revêtement.

L'incorporation très généralisée au bain de zinc d'autres métaux diminue encore l'homogénéité du revêtement et baisse très souvent les qualités protectives dans des proportions extraordinaires. L'exemple caractéristique de résultats vraiment catastrophiques de la carence de producteurs préférant se laisser guider non par le progrès de la science, mais par des intérêts commerciaux apparents, est illustré d'une façon frappante par le fait suivant constaté récemment aux États-Unis.

Il a été remarqué dernièrement que la corrosion de récipients à eau en tôle d'acier galvanisée a pris, ces dernières années aux États-Unis, une proportion tout à fait anormale. Des récipients de fabrication ancienne étaient trouvés intacts après 20, 30 années de service, tandis que ceux de fabrication récente ayant sensiblement la même épaisseur de recouvrement présentaient, au bout d'un an de service déjà, des traces de corrosion locale caractéristiques (pin hole corrosion).

Peirces et Bartells [35] ayant étudié cette question, ont prouvé que cette anomalie s'explique par le fait que ces dernières années l'incorporation de l'étain au bain de galvanisation avait pris une extension

générale aux États-Unis, ceci pour améliorer l'aspect esthétique des fleurs de zinc. D'après les statistiques établies, la contenance moyenne en étain était passée de 0,05 p. 100 en 1928 à 0,5 p. 100 en 1938.

TABLEAU III.

Fabrication récente.		Fabrication ancienne.	
Durée en années.	Contenance en Sn en %.	Durée en années.	Contenance en Sn en %.
1 an 1/2.....	0,69	25.....	0,12
1 an 1/2.....	0,77	14.....	0,14
1 an.....	0,68	25.....	0,28
1 ».....	0,57	27.....	0,11
3 ».....	0,54	13.....	0,05
1 ».....	1	23.....	0,14
1 ».....	1,2	32.....	0,02

Le Tableau III, donné par ces auteurs, démontre d'une façon tout à fait évidente que la durée des récipients en question est diminuée dans des proportions très grandes au cas où l'incorporation de l'étain dépasse 0,02 à 0,05 p. 100.

Le bismuth, l'arsenic, l'antimoine et le cuivre ayant une fonction fortement cathodique par rapport au zinc et au fer, diminuent la qualité protective du revêtement.

Par contre, l'incorporation, dans des limites raisonnables, de l'aluminium, qui est anodique par rapport au zinc et au fer, ne diminue pas la qualité de protection. La valeur de cette adjonction (souvent réalisée à l'aide de « silver metal », alliage titrant 8 p. 100 d'aluminium environ), destinée à diminuer la teneur du bain en oxyde de zinc et de réduire en même temps la formation de composés de fer et de zinc ainsi qu'à augmenter la tension superficielle du bain, est de 0,1 à 0,5 environ (1).

L'examen des diagrammes des alliages binaires de zinc et d'aluminium, actuellement connus, démontre que, pour cette teneur, l'aluminium se trouve en état de solution solide.

c. *Cadmium*. — Le cadmium produit par les Établissement Monteponi a la composition suivante [36] :

Cd.....	99,92 p. 100
Zn.....	0,033 p. 100
Pb.....	0,041 p. 100
Fe.....	0,004 p. 100

(1) Cette incorporation ne peut être pratiquée avec succès que pour le fer dont les surfaces sont particulièrement bien nettoyées.

L'emploi pour la protection de l'acier de l'alliage eutectique cadmium-zinc (Cd = 83 p. 100, Zn = 17 p. 100, point de fusion 266° environ, dureté Brinell 51,5) et d'autres alliages en proportions diverses, parmi lesquelles Cd = 70 p. 100 et Zn = 30 p. 100, a été étudié par Montelucci [37]. Ces études ont prouvé que l'alliage eutectique possède un grand avantage sur le cadmium pur dans le cas de protection de fils, par suite d'un point de fusion très bas et d'une dureté beaucoup plus élevée. Les hautes qualités de ce revêtement s'expliquent par la faible différence de potentiel entre le zinc et le cadmium et sa finesse structurale.

d. Plomb. — La réputation du plomb comme un excellent protecteur contre les agents de la corrosion s'explique probablement par le fait que le plomb commercial est extrêmement pur. Le Tableau IV donne l'analyse d'un plomb courant du commerce.

TABLEAU IV.

	(%).		(%).
Ag.....	0,0009	Bi.....	0,0035
Sb.....	0,0015	Cd.....	0,0002
As.....	0,0003	Zn.....	—
Cu.....	0,0003	Sn.....	—
Fe.....	0,0003	Ni.....	—

Le Tableau V nous donne l'analyse du plomb d'après la British Standard Institution-Chemical Lead type A.

TABLEAU V.

	(%).		(%).
Cu.....	0,003	Ni, plus Co.....	0,001
Sb.....	0,002	Ag.....	0,002
Bi.....	0,005	Zn.....	0,002
Fe.....	0,003	Sn, Cd, As, S.....	traces

4. PELLICULE PROTECTRICE. — Le Tableau VI indique le rapport des densités relatives des métaux examinés et leurs oxydes qui doivent être > 1, comme l'ont démontré Pilling et Bedworth [38] pour former la pellicule protectrice.

TABLEAU VI.

Métal.	Rapport de densité.
Aluminium.....	1,28
Cadmium.....	1,32
Plomb.....	1,31
Étain.....	1,33
Zinc.....	1,59

a. *Aluminium*. — A l'air, l'aluminium pur est à peu près inaltérable, grâce à la formation d'une pellicule protectrice très mince. La composition exacte de cette pellicule n'est pas connue, mais elle peut être constituée, d'après Vernon, par Al^2O^3 et $\text{Al}^2\text{O}^3, 2 \text{H}^2\text{O}$ dont les densités respectives sont 3,9 et 2,55, qui avait mesuré le poids de cette pellicule comme étant d'environ 0,10 mg/dm². L'épaisseur de cette pellicule doit être par conséquent de $1,04 \times 10^{-5}\text{mm}$ à $1,35 \times 10^{-5}\text{mm}$.

L'aluminium est attaqué par l'eau distillée, le dépôt étant de l'alumine hydratée, couche mettant l'aluminium à l'abri de toute oxydation ultérieure.

L'acide carbonique dissous dans l'eau exerce sur l'aluminium une action corrosive assez intense.

La résistance de l'aluminium à la corrosion est supérieure à l'état trempé; ceci est vraisemblablement dû à la mise du silicium, qui est pratiquement toujours contenu par l'aluminium, comme impureté, en solution solide.

L'érouissage joue un rôle nettement accélérateur de la corrosion de l'aluminium.

Nota. — Dans la plupart des solutions, d'après Evans, l'aluminium soumis à l'électrolyse se recouvre d'une couche isolante, ce qui explique l'absence de méthode d'aluminage par électrolyse.

b. *Plomb*. — Le film qui se forme sur le plomb sous l'action de l'atmosphère est également très mince et adhérent, L'épaisseur de la pellicule protectrice de plomb formée à l'air est de même ordre de grandeur que celle de l'aluminium.

D'après les expériences de Vernon, le poids de cette pellicule est de 0,10 à 0,15 mg/dm². La constitution exacte de cette pellicule n'est pas connue, mais est supposée être le monoxyde de plomb ou le peroxyde de plomb [39].

Le plomb exposé à l'action de l'atmosphère des villes industrielles qui contient du gaz carbonique et du gaz sulfureux, forme en présence de l'humidité, des films fins et adhérents de carbonate basique de plomb ($2 \text{CO}^3 \text{Pb} (\text{OH})^2$ et de sulfate de plomb ($\text{SO}^4 \text{Pb}$).

Ces sels sont à peu près insolubles dans l'eau et s'opposent à une attaque ultérieure.

c. *Zinc*. — La pellicule formée dans l'atmosphère pure ordinaire consiste en oxyde de zinc d'une structure discontinue; elle n'a pas de caractère protecteur, n'arrête pas la diffusion de l'oxygène et présente un caractère plutôt retardataire [40].

Mais, par contre, dans l'atmosphère souillée des villes industrielles, le zinc a la faculté de se recouvrir d'une couche de carbonate de zinc

basique. Ce film adhérent devient avec le temps de plus en plus insoluble et protège le zinc contre la corrosion ultérieure.

Dans l'eau ordinaire chargée de sel calcaire, il se forme également sur la surface du zinc une pellicule protectrice mince et insoluble d'hydrocarbonate de zinc [41].

d. Étain. — La grande résistance contre la corrosion à l'air ou dans les solutions aqueuses neutres présentée par l'étain est due à la formation d'un film d'oxyde. Steinheil [42] avait isolé ce film et avait trouvé qu'il était composé d'oxyde stanneux (Sn O) et d'oxyde stannique (Sn O²).

e. Cadmium. — Darbyshire et Cooper [43] ont trouvé que le film qui se forme sur la surface du cadmium fondu à l'air est constitué par Cd O.

5. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Dans les tableaux comparatifs établis d'après les indications données par Liddell [44], ci-dessous, sont indiquées les propriétés physiques des métaux qui concernent les problèmes étudiés. Les différents métaux sont classés dans l'ordre respectif en commençant par ceux présentant les propriétés les plus avantageuses en ce qui concerne la qualité et les facilités de fabrication d'objet métallisés.

TABLEAU VII.

Propriétés physiques.

Métal.	Dureté Brinell.	Métal.	Coefficient de dilatation linéaire (0°-100°).
Zn.....	43,5	Fe.....	0,000019
Al.....	26	Sn.....	0,0000227
Cd.....	17,8	Al.....	0,0000233
Sn.....	15	Pb.....	0,0000295
Pb.....	4 à 6	Cd.....	0,000031
		Zn.....	0,0000354

Métal.	Poids spécifique.		Métal.	Point de fusion.
	à 20° C.	en fusion.		
Al.....	2,703	2,38	Sn.....	232°
Zn.....	7,15	6,81	Cd.....	321
Sn.....	7,29	7,02	Pb.....	327,4
Cd.....	8,6-8,7	7,99	Zn.....	419,4
Pb.....	11,35	10,64	Al.....	658,7

Plasticité d'après Martens :

Fe, Al, Zn, Pb, Sn.

Plasticité d'après Kournakoff :

Pb. Sn. Cd. Zn.

Malléabilité :

Al. Sn. Pb. Zn. Fe.

Ténacité :

Fe. Al. Zn. Sn.

L'aluminium est très malléable à 100-150° C.

L'étain atteint le maximum de malléabilité à 100° C, mais devient pulvérulent à 200° C.

Le zinc est malléable à 100-150° C et pulvérulent à 205° C.

II. — **Aciers utilisés par les industries de métallisation à chaud.**

En pratique, seules les tôles d'aciers extra-doux et doux de 0,06 à 0,25 p. 100 de carbone sont d'un usage courant dans la métallisation à chaud [45, 46, 47, 1, 2].

Les progrès réalisés par les aciéries au cours des deux dernières décades, l'extension du laminage à froid en bandes continues et le perfectionnement des méthodes de traitement thermique permettent d'obtenir une matière de plus en plus homogène et en particulier en ce qui concerne les qualités de surface.

Malheureusement, ces hautes qualités d'homogénéité sont partiellement affectées au cours des opérations de préparation des surfaces indispensables pour leur métallisation.

Pendant l'opération de décapage, qui a pour but uniquement de faire disparaître la couche d'oxyde de fer, il se produit d'autres phénomènes indésirables : la dissolution chimique de la surface du fer mise à nu et la pénétration dans le fer de l'hydrogène mis en liberté par la réaction de l'acide sur le fer.

L'absorption d'hydrogène par le fer affecte non seulement les propriétés mécaniques du métal (1), mais également la qualité protectrice du revêtement.

En effet, l'évacuation de l'hydrogène qui se produit avec une intensité plus ou moins considérable pendant l'immersion dans le bain de revêtement, donne naissance à des pores microscopiques dans la couche de revêtement, ce qui entraîne la corrosion locale autour de ces pores.

(1) L'absorption d'hydrogène diminue les capacités de déformation de l'acier, phénomène désigné dans le langage courant par l'expression « Fragilité de décapage », et peut provoquer en outre la formation de « soufflure de décapage ».

L'attaque des acides sur les surfaces du fer mises à nu a pour effet non seulement la perte inutile du fer dissous et l'acide consommé ⁽¹⁾, mais la production d'une surface rugueuse. Cette rugosité résulte du fait que les divers éléments de l'acier, tels que le fêrite et la perlite, possèdent des solubilités dans les acides tout à fait différentes (par exemple la cémentite n'est nullement soluble dans les acides froids exempts d'oxygène). Il est à noter que la présence dans le fer de parties ayant subi un écrouissage à froid plus ou moins important et dont la solubilité est différente (les parties écrouies étant plus solubles) affecte également la surface de l'acier décapé en la rendant rugueuse.

III. — Structure du revêtement obtenu.

Les métaux utilisés pour le revêtement à chaud possèdent, comme il a été démontré plus haut, l'homogénéité nécessaire suffisante. Au cours du processus de fabrication de revêtements, une hétérogénéité plus ou moins considérable de la structure de ce dernier prend naissance.

L'examen micrographique des différents revêtements révèle la présence des inclusions suivantes :

1^o Des particules des composés de fer et de métal de revêtement qui se forment constamment dans le bain et qui, restant suspendues dans ce bain, se font entraîner et s'incrustent dans la couche de revêtement.

2^o Des particules d'oxyde de métal de revêtement qui se forment sur la surface du bain et qui sont également entraînées par la couche de revêtement.

3^o Des particules de sels dues à l'emploi du couvert. Au moment où l'objet à métalliser passe avant son immersion à travers le couvert, une certaine quantité de particules de ce dernier est entraînée par sa surface. L'immersion dans le métal en fusion n'enlève pas la totalité de ces particules et une certaine quantité de ces dernières est retenue par capillarité par la surface de l'acier et reste, sous forme d'inclusion, sous la couche de revêtement. Rocquet [48] a étudié cette question pour la fabrication du fer-blanc. Il démontre que la surface d'acier décapée par les procédés usuels est toujours parsemée plus ou moins de fissures intercrystallines microscopiques qui retiennent par capillarité les particules du couvert. Ces inclusions sont des sels possédant les propriétés hygroscopiques qui, en présence d'humidité atmosphérique, donnent naissance à la corrosion locale caractéristique. D'après ces conclusions, ce défaut inévitable avec

(1) Les pertes au décapage peuvent atteindre, par exemple pour les tôles de 20/100, 5 p. 100 de leur poids et jusqu'à 15 p. 100 pour les fils de faible diamètre.

les méthodes usuelles, n'a probablement pas de grande importance pour les très grandes épaisseurs de revêtement, mais provoque la corrosion locale dans le cas des faibles épaisseurs, qui sont généralement admises pour le fer-blanc.

Un autre défaut commun aux processus usuels de métallisation à chaud consiste en une insuffisance de flexibilité des revêtements obtenus. Les métaux utilisés pour le revêtement à chaud possèdent, comme on peut le déduire d'après les données du paragraphe I, 5, une flexibilité suffisante pour la déformation mécanique que subissent généralement les tôles métallisées. Par contre, les couches intermédiaires de composés de fer et de métal de revêtement (dont la présence constitue la condition fondamentale pour un recouvrement adhérent) sont, comme règle générale, peu flexibles.

Quand le revêtement se détache du fer, c'est que la couche de ses alliages se rompt.

En diminuant l'épaisseur de cette couche au minimum, il est possible d'augmenter la flexibilité du revêtement.



CHAPITRE III.

AMÉLIORATIONS POSSIBLES DE LA QUALITÉ DU REVÊTEMENT.

Il résulte de ce qui précède que l'amélioration ultérieure de la qualité des revêtements fabriqués à chaud, en accord avec les règles scientifiques établies, ne pourrait être atteinte qu'en supprimant les effets nuisibles des méthodes usuelles de préparation des surfaces d'une part, et d'autre part, au moyen des recherches des conditions optima pour le processus de revêtement proprement dit. En effet, les matières premières habituellement utilisées, sauf quelques exceptions mentionnées, peuvent être considérées comme répondant en général aux conditions avancées par la science moderne.

En ce qui concerne l'opération de décapage et l'utilisation du couvert (qui est la suite inévitable de cette méthode de préparation des surfaces), les défauts suivants du revêtement peuvent leur être attribués :

1° La porosité du revêtement causée soit par l'entraînement de particules du couvert par les surfaces métallisées, soit par l'absorption d'hydrogène, pendant l'opération de décapage, ou enfin par le décapage insuffisant (1).

2° L'adhérence insuffisante causée par la formation à la surface d'une certaine quantité d'éléments graphitiques insolubles dans l'acide et mis à nu, qui ne peuvent pas dissoudre des métaux en fusion et empêchent la formation d'une couche intermédiaire continue de composés de fer et de métal de revêtement.

L'adhérence insuffisante peut résulter également de la nécessité de séparer l'opération d'immersion de celle du décapage par un intervalle de temps plus ou moins long, pendant lequel l'oxydation superficielle du fer peut se produire.

3° La rugosité de la surface du fer, qui peut présenter un inconvénient capital, surtout pour les revêtements minces comme, par exemple, ceux de l'étain, qui n'ont d'habitude que 0,0017 à 0,0020^{mm} d'épaisseur.

4° L'hétérogénéité du revêtement, causée par des inclusions de particules de couvert et des produits de réaction de décapage dans le cas de lavage insuffisant.

(1) La porosité est un défaut capital, surtout pour le fer-blanc et l'acier plombé, comme il a été souligné plus haut.

Les recherches des conditions de travail optima pour le bain, notamment par l'abaissement de la température de ce dernier et par la diminution du temps d'immersion, permettraient d'apporter les perfectionnements suivants :

1^o Diminution de la formation dans le bain de composés de fer et de métal de revêtement et amélioration de l'homogénéité du revêtement qui en résulterait du fait de la suppression des inclusions de particules de ces composés dans la couche du revêtement; leur formation étant en effet d'autant plus intense que la température du bain est plus élevée et la durée d'immersion plus longue.

2^o Diminution de la formation d'oxyde sur la surface du bain. Cette oxydation est en effet d'autant moins intense que la température est basse. L'homogénéité du revêtement serait ainsi également améliorée par suite de la diminution des inclusions de particules d'oxyde dans le revêtement.

3^o Diminution de l'épaisseur de la couche des composés de fer et de métal de revêtement, ce qui augmenterait la flexibilité de celle-ci. En effet, l'épaisseur de cette couche (qui dépend également du degré de l'affinité réciproque entre le fer et le métal de revêtement) est d'autant moins grande que la température du bain et la durée d'immersion sont réduites.

Or, il faut admettre que les améliorations ultérieures considérables des procédés usuels, dans le sens défini ci-dessus, sont peu probables, la limite de leurs possibilités ayant été atteinte au cours de ces dernières décades, grâce aux progrès réalisés.

En effet, en ce qui concerne la possibilité d'abaisser les températures du bain qui sont généralement adoptées, il est à noter que ces températures doivent être maintenues en pratique bien au-dessus des points de fusion respectifs. Un volant thermique assez considérable est indispensable pour éviter la solidification du bain à l'endroit d'immersion des pièces à revêtir, qui sont introduites dans le bain à la température ambiante. De même, la nécessité de porter tout au moins la surface des pièces traitées à la température du bain détermine pratiquement le temps d'immersion minimum indispensable. En ce qui concerne le décapage, on peut constater que tous les inconvénients énoncés plus haut de ce procédé de préparation des surfaces étant intimement liés l'un à l'autre, les recherches empiriques de remèdes en vue de perfectionnements ultérieurs dans ce domaine aboutissent à de véritables cercles vicieux. Par exemple, si l'on cherche à faire évacuer plus complètement l'hydrogène absorbé pendant le décapage (en vue de remédier à la porosité du revêtement) en augmentant l'intervalle de temps entre le décapage et l'immersion (ou en chauffant l'acier), on augmente les risques d'oxydation superficielle de l'acier. Ceci aurait pour effet l'adhérence défectueuse et la porosité du revêtement. De même,

le décapage, par exemple pendant un temps plus prolongé ou avec une concentration de l'acide plus élevée, en vue de débarrasser d'oxyde la surface du fer d'une façon plus complète, résulterait en surfaces parsemées d'éléments graphitiques mis à nu, et une telle surface ne serait pas, par conséquent, métalliquement propre.

On est donc amené à la constatation paradoxale suivante : l'opération de décapage usuelle et le passage inévitable à travers le couvert, qui ont pour but la préparation de surfaces parfaitement propres, sont les causes principales de souillures néfastes par des corps étrangers de ces dernières, ainsi que de la couche de revêtement.

La solution proposée de ces problèmes, qui permet de supprimer ces corps étrangers, d'abaisser la température du bain et de raccourcir le temps d'immersion, est exposée dans la deuxième et la troisième partie de cette étude.

RÉSUMÉ DE LA PREMIÈRE PARTIE.

En examinant les règles scientifiques connues, on voit que l'amélioration ultérieure de la qualité des revêtements d'acier fabriqués à chaud (qui présentent un intérêt pratique de tout premier ordre) ne peut être obtenue qu'en changeant radicalement les méthodes usuelles de préparation de surfaces, ainsi qu'en faisant immerger l'acier pendant un temps plus court et dans un bain ayant une température plus basse.

DEUXIÈME PARTIE.

MÉTALLISATION A CHAUD SOUS GAZ RÉDUCTEURS.

CHAPITRE I.

GÉNÉRALITÉS.

I. — Nécessité de la révision des procédés usuels.

La modernisation révolutionnaire des procédés de laminage de l'acier a été accomplie au cours des deux dernières décades aux États-Unis d'Amérique. Les industries correspondantes européennes, quoique avec un retard considérable, évoluent dans le même sens et seront sans aucun doute modernisées dans un proche avenir aussi complètement et radicalement qu'en Amérique (1).

(1) Les premiers trains de laminage continu de bandes d'acier ont paru vers 1925 en Amérique. A l'heure actuelle, la presque totalité des tôles d'acier est fabriquée, aux États-Unis, avec de puissants trains continus. Ces trains atteignent la production unitaire de 2000 tonnes par 24 heures, et produisent la bande ayant jusqu'à 2^m,400 de largeur [49, 50, 51].

L'Europe, avec 10 ans de retard sur l'Amérique, possède déjà néanmoins plusieurs gros trains de laminage continu à chaud et à froid, genre américain, et surtout des laminoirs semi-continus à froid, dont la production unitaire est beaucoup moins importante.

Ces laminoirs produisent la bande qui est fournie au marché soit enroulée en bobines dont le poids atteint parfois 5 tonnes et la longueur de la bande 1 ou 2 kilomètres, soit en tôles séparées de n'importe quelle longueur demandée, qui sont découpées, sans chute, dans les bandes au moment de la livraison. Cette forme nouvelle et très avantageuse du produit, ainsi que sa haute qualité et les tolérances de fabrication très serrées, le font très rechercher, et il est certain que, d'ici quelques années, les procédés de laminage continu vont, également en Europe, remplacer les anciens procédés.

Ce changement fondamental des procédés de laminage doit provoquer la révision complète des procédés de métallisation qui ont été utilisés jusqu'à ce jour.

La nécessité de cette révision est évidente à notre avis, même en faisant abstraction des difficultés et des imperfections des procédés usuels que nous avons résumés dans la première partie de cette étude. En effet, les procédés modernes de laminage continu ont apporté des changements fondamentaux à la nature et aux propriétés physiques de la matière première destinée à être métallisée. Tout d'abord, l'acier étant laminé sous forme de bandes et non de tôles séparées, la métallisation doit, par conséquent, s'effectuer rationnellement sur les bandes également de façon à faire bénéficier la matière finie des avantages considérables présentés par cette forme du produit.

Or, les procédés usuels relativement anciens de métallisation à chaud du feuillard ne peuvent pas être appliqués à la bande ⁽¹⁾.

Il est connu, en effet, que même pour le feuillard large de 200 à 250 mm, il surgit des difficultés dont la principale consiste en ce que les particules de couvert sont continuellement entraînées par le feuillard qui ne présente pas d'intervalles permettant leur évacuation, comme dans le cas de tôles séparées; ces impuretés s'accumulent à la sortie du bain et causent des traînées sur la surface métallisée quand la largeur du feuillard dépasse une certaine valeur.

D'autre part, le fait que l'acier, suivant les procédés modernes, est laminé à froid à partir des épaisseurs de 3 ou 1 mm,5 jusqu'aux épaisseurs de 0,75 à 0 mm,15 courantes pour la métallisation, change un grand nombre des propriétés du métal; et notamment la structure de surface et de « sous-surface » [46], ainsi que les propriétés métallurgiques du métal [52].

Il a été constaté que la métallisation satisfaisante de l'acier laminé à froid ne peut être effectuée qu'en apportant de nombreuses modifications aux procédés utilisés jusqu'à présent, et notamment aux traitements thermiques et aux opérations de préparation de la surface. En particulier, le déshuilage spécial s'était révélé indispensable du fait que, pendant le laminage à froid, les particules d'huile sont pour ainsi dire injectées sous une pression considérable dans les pores du métal.

II. — Métallisation par procédés continus.

Les progrès de la technique moderne permettent actuellement d'utiliser, pour la plus grande partie des branches de l'industrie, les procédés de fabrication continus.

(1) Nous appelons « bande » un ruban d'acier dont la largeur dépasse 500 mm; on désigne généralement sous le nom de « feuillard » le ruban d'acier dont la largeur ne dépasse pas 400/500 mm.

Remarque. — Avec ces procédés continus seulement, quand le produit passe automatiquement par différents stades de fabrication d'une façon continue et ininterrompue en subissant des traitements rigoureusement identiques en chaque point, l'uniformité absolue du produit fabriqué peut être obtenue.

La haute qualité et les tolérances de fabrication très serrées exigées par la technique actuelle sont ainsi obtenues en supprimant en même temps les rebuts et la production de deuxième choix.

Le prix de revient est en outre considérablement réduit du fait de la suppression de la main-d'œuvre qualifiée et de la réduction notable de la main-d'œuvre de manutention, frais de surveillance, contrôle, etc.

Or, les méthodes usuelles de métallisation ne se prêtent pas facilement à l'adaptation du principe de la fabrication continue ayant plusieurs opérations discontinues dont les vitesses réactionnelles sont différentes, telles que le décapage et l'immersion proprement dits [2].

Par contre, les méthodes de métallisation à chaud sous gaz peuvent, non seulement englober dans une seule opération continue toutes les opérations relatives à la métallisation proprement dite, mais renfermer également les traitements thermiques préalables nécessaires. La possibilité présentée par ces méthodes de partir, non du métal déjà recuit mais de l'acier écroui, permet de profiter, dans une mesure aussi large que possible, des avantages économiques et techniques présentés par des processus continus. La règle fondamentale pour l'étude des procédés continus consiste à grouper le plus grand nombre d'opérations successives ayant les mêmes vitesses réactionnelles, en une seule opération ininterrompue, ce qui permet généralement de supprimer un grand nombre d'opérations secondaires. Dans le cas présent, la suppression de ces opérations secondaires permettrait de réduire le nombre d'opérations groupées ensemble au recuit, la préparation des surfaces et l'immersion dans le bain. Comme il sera démontré plus loin, ces trois opérations peuvent avoir la même vitesse réactionnelle et satisfaire ainsi à la condition nécessaire et suffisante énoncée plus haut.

CHAPITRE II.

HISTORIQUE DES PROCÉDÉS A CHAUD SOUS GAZ.

Comme il a été souligné dans la première partie de cette étude, la préparation de surfaces métalliquement propres joue un rôle essentiel dans l'art de la métallisation.

L'importance capitale de cette opération a été soulignée par Cournot [53], qui dit en substance :

« Avant d'effectuer un dépôt, quel qu'il soit, il faut commencer par décaper et nettoyer parfaitement la surface sur laquelle il doit être appliqué; cette règle est absolue; elle ne souffre pas d'exception ». « Telle est la surface du métal, telle est la couche déposée » [54].

L'insuffisance des méthodes usuelles de décapage que nous avons résumées dans le Chapitre III de la Première Partie de cette étude, avait suscité au début de ce siècle de nombreuses recherches. De cette époque datent les premiers brevets proposant le remplacement du décapage par la réduction de l'oxyde de fer dans l'atmosphère dite réductrice pour la métallisation de l'acier.

Le manque de documentation scientifique ainsi que de nombreuses difficultés techniques survenues, ont empêché toutefois l'application industrielle de ce principe jusqu'à ces derniers temps. Les travaux publiés en 1909 par Hilpert [55], en 1924 par Eastman et Evans [56] et en 1931 par Murphy et Jominy [57] ont servi de base scientifique pour les expériences ultérieures. D'autre part, les progrès du four électrique avaient permis, au cours de la dernière décade, de résoudre certaines difficultés techniques et de développer des applications industrielles de différents traitements thermiques conduits sous atmosphère artificielle.

Ces dernières années, le développement du laminage de l'acier sous forme de bandes avait posé d'une façon impérative la question de la métallisation de ces bandes par des procédés continus, et plusieurs procédés à chaud sous gaz, plus ou moins basés sur les résultats du progrès réalisé, ont été proposés. Des résultats industriels positifs ont été obtenus, notamment en France et à l'étranger, pour la galvanisation de bandes. Des

résultats intéressants ont pu être obtenus d'autre part aux laboratoires, pour l'étamage, le plombage et même l'aluminiumage.

Toutefois, la fabrication de ces derniers revêtements étant beaucoup plus délicate que celle du zinc, aucun procédé de ce genre n'a reçu, à notre connaissance, d'application industrielle jusqu'à ces derniers temps, sauf en ce qui concerne le zingage.

La première installation industrielle pour l'aluminiumage à chaud sous gaz de bande continue d'acier, construite d'après le procédé proposé et décrit par nous dans la Troisième Partie, a été mise en marche fin 1941 seulement.



CHAPITRE III.

PRINCIPE FONDAMENTAL DES PROCÉDÉS SOUS GAZ.

L'analyse des brevets concernant les procédés de métallisation sous gaz nous démontre qu'ils n'apportent aucune modification au principe primitif fondamental qui leur est commun, et qui consiste à faire disparaître l'oxyde se trouvant sur la surface de l'acier non par le décapage dans un acide, mais en faisant subir à l'acier le traitement thermique, préalable à l'immersion dans le bain de métal de revêtement en fusion, en présence d'une atmosphère réductrice. Les particularités de ces procédés consistent en effet dans les différents traitements préalables à l'opération fondamentale de réduction de l'oxyde, ainsi que dans les différentes combinaisons des dispositions mécaniques et procédés déjà connus dans l'art de la métallisation et du traitement thermique.

Toutes ces particularités, dont l'effet supposé n'est pas expliqué scientifiquement et qui sont probablement d'origine empirique, ont un caractère palliatif ou sont inopérantes, et démontrent, à notre avis, que le mécanisme de processus de réduction de l'oxyde dans un four continu industriel n'est pas suffisamment compris. Nous constatons, d'autre part, que les règles scientifiques concernant la formation des couches de revêtement, déjà connues et résumées par nous dans la Première Partie, ne sont pas suffisamment respectées.

Nous croyons qu'en partant de l'acier déshuilé, en choisissant et en appliquant, comme nous le proposons, des mélanges gazeux utilisés pour la réduction de l'oxyde et pour la protection contre l'oxydation, et en immergeant l'acier de manière à respecter scrupuleusement les règles scientifiques établies, tout autre artifice proposé devient superflu, sinon nuisible.

Remarque. — La bande d'acier laminée à froid par les procédés modernes doit être déshuilée par une méthode efficace. Le déshuilage, par exemple par la méthode relativement ancienne et répandue de décomposition par pyrogénéation, qui consiste à chauffer l'acier dans un milieu oxydant jusqu'à l'apparition des couleurs de revenu, doit être écarté. En effet, les particules d'huile, qui sont pour ainsi dire injectées sous une pression considérable dans les pores du métal pendant le laminage, se décomposeraient dans ce cas, et les particules de carbone de cracking, en s'incrustant dans ces pores, empêcheraient la formation d'un revêtement continu et homogène lors de l'immersion de l'acier dans le bain de métal de revêtement en fusion.

Nos affirmations sont confirmées par des résultats que nous avons obtenus dans le cas le plus difficile — l'aluminiumage à chaud de bandes d'acier à une échelle industrielle, — résultats qui, à notre connaissance, n'ont encore jamais pu être obtenus industriellement auparavant, ni par les méthodes usuelles, ni par les procédés sous gaz [58].

Comme il sera démontré, contrairement à l'opinion répandue (de Lattre, Sang), le mécanisme de formation du revêtement d'aluminium sur l'acier est déterminé exactement par les mêmes lois que celles qui régissent la formation du revêtement de zinc, d'étain ou de cadmium. Excepté certaines dispositions d'importance secondaire ainsi que les températures d'immersion qui sont différentes, ces derniers revêtements peuvent être fabriqués exactement par le même procédé que nous proposons pour l'aluminiumage, et que nous décrivons dans la Troisième Partie. Les résultats obtenus par nous dans le cas le plus difficile — celui de l'aluminiumage — servent d'appui par conséquent à notre théorie en ce qui concerne également ces derniers revêtements.

Nota. — Étant données les difficultés économiques actuelles, nous avons jugé de notre devoir de nous concentrer principalement sur la résolution du problème de l'aluminiumage, qui n'a pas reçu, jusqu'à ces derniers temps, de solution industrielle. Or, comme nous l'avons prouvé, l'aluminium, qui se trouve en abondance relative en France, peut remplacer avantageusement l'étain introuvable pour la production du fer-blanc destiné à la fabrication des boîtes à conserves.

RÉSUMÉ DE LA DEUXIÈME PARTIE.

La modernisation des procédés de fabrication métallurgiques qui s'accomplit actuellement rend nécessaire la révision radicale des procédés de métallisation à chaud, ceci pour les adapter à l'évolution et aux progrès de la technique et des industries modernes.

Les méthodes existantes ne se prêtent pas à cette adaptation, et en particulier à l'adaptation du principe de la fabrication continue. Par contre, la modernisation des procédés à chaud peut être accomplie de la façon la plus avantageuse, en appliquant rationnellement le principe nouveau de « métallisation sous gaz », qui consiste à remplacer l'opération de décapage par la préparation de surface conduite dans un four à atmosphère artificielle.

L'application rationnelle de ce principe permettrait donc d'accomplir la modernisation indispensable des procédés à chaud, non seulement en sauvegardant les avantages de ces derniers procédés, mais en améliorant les qualités des revêtements obtenus en accord avec les règles scientifiques qui ont été exposées dans la Première Partie de notre thèse.

TROISIÈME PARTIE.

PROCÉDÉ PROPOSÉ. ALUMINAGE DE L'ACIER.

CHAPITRE I.

PRINCIPE.

Nous avons démontré, dans les chapitres précédents, que le mode opératoire le plus rationnel pour la métallisation à chaud de bandes d'acier consisterait à grouper dans un seul processus continu et complètement automatisé les opérations suivantes : le traitement thermique de recuit, la préparation de surface, l'immersion dans le bain de métal de revêtement en fusion et, éventuellement, le déshuilage ou dégraissage préalable.

La question du déshuilage de l'acier laminé à froid ayant été résolue ces dernières années d'une façon satisfaisante par plusieurs procédés connus [59, 60, 61, 62, 63], nous n'allons pas nous arrêter sur cette technique spéciale et admettrons par conséquent que nous partons de l'acier écroui dont la surface est débarrassée des impuretés organiques et des poussières.

Ceci étant posé, nous allons exposer le principe du procédé en examinant séparément le mécanisme de chacune des trois opérations mentionnées plus haut. Il est toutefois à noter que ces trois opérations sont intimement liées entre elles dans le temps et dans l'espace, comme il sera expliqué plus loin.

I. — Recuit.

Comme nous l'avons déjà précisé, le cas particulier du recuit qui nous intéresse est celui du recuit de la bande d'acier doux laminé à froid dans un four continu à atmosphère artificielle.

Dans un tel four, la matière à traiter est passée avec une vitesse constante à travers une enceinte étanche remplie d'atmosphère artificielle et comportant plusieurs zones de températures différentes, la température de chacune de ces zones étant maintenue également constante.

Les courbes de la figure 1 représentent, en fonction du temps, les variations de la température subies par l'acier pendant le cycle thermique de traitement du recuit. La courbe en trait mixte B représente le cycle thermique théorique désirable, tandis que la courbe en trait plein A représente les variations de température qui peuvent être obtenues en

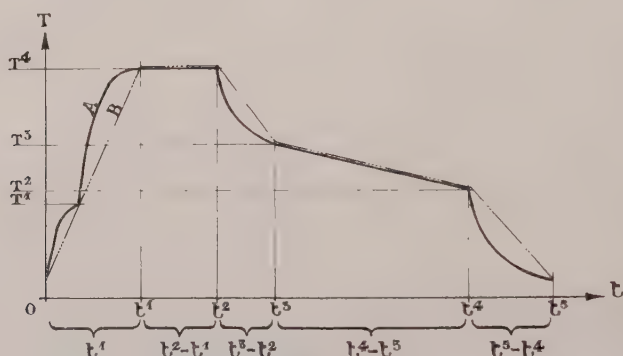


Fig. 1.

pratique. On y voit que les différents éléments de cette dernière courbe ont la forme parabolique, ce qui s'explique en tenant compte de ce que le coefficient de transmission calorifique α est proportionnel à la différence de 4^e degré des températures. Le changement de l'allure de cette courbe au point T_1 dans le sens d'élévation brusque de température, s'explique par le fait qu'à cette température la valeur du coefficient de rayonnement calorifique de l'acier traité se change brusquement par suite de l'oxydation de sa surface, comme il sera expliqué plus loin. En respectant les parties essentielles de ce cycle, il est possible d'obtenir en 10 minutes environ, comme il est précisé dans le chapitre consacré aux résultats obtenus, un recuit total et absolument uniforme, comparable à celui obtenu par le recuit en caisses de 24 à 48 heures de durée.

La courbe ci-dessus comporte les cinq zones suivantes :

- de 0 à t^1 , montée en température,
- $t^2 - t^1$, maintien à la température de recuit,
- $t^3 - t^2$, refroidissement rapide au-dessous du point A_{r_1} ,
- $t^4 - t^3$, refroidissement lent pendant le grossissement des grains de ferrite,
- $t^5 - t^4$, refroidissement final.

Le temps de montée en température t^1 n'influe aucunement sur la qualité du recuit et doit être, par conséquent, pour des raisons économiques, réduit au strict minimum nécessaire.

Le temps $t^2 - t^1$ de maintien à la température de recuit T^4 (cette dernière peut être éventuellement celle nécessaire à la recristallisation de l'acier, au cas où elle se trouve au-dessus de la température correspondant à A_{c_2}) a, par contre, une influence primordiale sur le résultat final du recuit; il doit, par conséquent, avoir une valeur minimum strictement respectée.

Les valeurs de temps de refroidissement, rapide et lent, conditionnent également le résultat du recuit, tandis que celles du temps de refroidissement final n'a aucune influence.

La réalisation pratique du traitement ci-dessus rencontre des difficultés sérieuses dans le cas où les échanges calorifiques s'effectuent en présence d'une atmosphère artificielle.

Les données existantes sur les valeurs pratiques des coefficients de transmission calorifique applicables dans ce cas sont extrêmement restreintes et apparemment contradictoires, ce qui conduit très souvent à des erreurs grossières [64].

En effet, en admettant que dans un four continu normal la transmission de chaleur par conductibilité soit négligeable, l'échange de chaleur entre l'enceinte intérieure du four et la bande traitée serait défini par la formule suivante :

$$(1) \quad Q = a(t_c - t_b) \times S \times T + C \left[\left(\frac{t_c + 273}{100} \right)^4 - \left(\frac{t_b + 273}{100} \right)^4 \right] \times S \times T,$$

où Q est la chaleur totale transmise;

a, le coefficient de transmission calorifique par convection;

t_c , la température de l'enceinte intérieure du four;

t_b , la température de la bande traitée;

S, la surface chauffée;

T, le temps de chauffage;

C, la constante de transmission calorifique par rayonnement qui est égale, d'après Gröber [65], à

$$(2) \quad C = \frac{1}{\frac{1}{C_1} + \frac{S_1}{S_{II}} \left(\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_{II}} \right)},$$

où C_1 est le coefficient de rayonnement de la bande;

S_1 la surface de la bande;

S_{II} la surface de l'enceinte intérieure du four;

C_2 le coefficient de rayonnement calorifique de l'enceinte intérieure du four;

C_{II} le coefficient de rayonnement calorifique du corps absolument noir.

Le calcul des exemples pratiques démontre que 90 pour 100 environ de la chaleur totale transmise Q sont représentés par le deuxième terme de l'équation (1); de même, on peut démontrer qu'en admettant une erreur de 2 à 7 pour 100, suivant le cas particulier, le terme

$$\frac{S_1}{S_2} \left(\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_n} \right)$$

de l'équation (2) peut être négligé. Il résulte de ce qui précède que l'échange calorifique, entre l'enceinte du four et la bande, et par conséquent le temps d'échauffement (ou de refroidissement) de cette dernière, peuvent être considérés comme étant directement proportionnels au coefficient de rayonnement C_1 de sa surface.

Or, la valeur de ce coefficient varie, dans le cas nouveau et peu étudié qui nous intéresse, dans des proportions très grandes. En effet, cette valeur étant fonction de la température, du poli et du brillant de la surface, nous avons pu l'estimer approximativement, pour la bande d'acier laminé à froid et dégraissé par les procédés modernes, à 4,5 pour les hautes températures, et 1,25 pour les basses températures d'échauffement ().

Il découle de ce qui précède que toutes autres conditions étant inchangées, on a intérêt à procéder à l'échauffement de la bande en présence d'une atmosphère ayant, à des températures basses et moyennes, une fonction non réductrice mais légèrement oxydante, ce qui a comme effet l'augmentation du coefficient de rayonnement C_1 , du fait que la surface de la bande, en s'oxydant, perd son brillant; le temps de montée en température t^1 est ainsi très notablement diminué, ce qui permet d'autre part, avec les dimensions raisonnables du four, d'assurer le minimum nécessaire pour la valeur du temps de maintien à la température de recuit qui est égale à $t^2 - t^1$.

II. — Préparation de surface.

Le traitement de recuit préalable étant pratiquement indispensable pour l'acier destiné à la métallisation, l'énergie calorifique dépensée pour le recuit est utilisée simultanément pour la préparation de surface au moyen de l'action d'une atmosphère artificielle sur la surface de l'acier, exercée pendant le maintien de ce dernier à la température de recuit (zone $t^2 - t^1$).

(1) Il serait intéressant à noter que nous avons eu l'occasion de déduire la valeur de C_1 pour la fin du cycle de traitement sous protection d'une atmosphère remplissant d'une façon parfaite une fonction réductrice d'abord et une fonction neutre ensuite; la valeur trouvée était de 0,3 environ seulement.

La composition et l'effet de cette atmosphère artificielle varient suivant les différentes fonctions qu'elle doit remplir au cours du traitement.

Au cours du traitement de recuit, exposé dans le paragraphe précédent, et avant son immersion dans le bain d'aluminium, l'acier se déplace en présence d'un mélange gazeux strictement exempt de vapeur d'eau et circulant en sens inverse de l'acier. La composante principale de ce mélange est de l'azote; l'autre composante, réduite au strict minimum nécessaire, est de l'hydrogène; dans la zone des hautes températures, une quantité strictement déterminée de vapeur d'eau et d'hydrogène lui est ajoutée.

Chacune des trois composantes étant correctement dosée, l'atmosphère artificielle ainsi créée remplit les fonctions suivantes au cours du traitement :

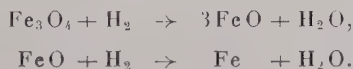
— une fonction oxydante lors du passage de l'acier à travers la zone de montée en température, ce qui facilite cette dernière opération comme il a déjà été expliqué au paragraphe précédent, en augmentant le coefficient de rayonnement calorifique de l'acier traité. A cet effet, il suffit que, dans cette zone de températures basses, la pression partielle de vapeur d'eau, que nous appellerons P_x , soit plus grande que P_{H_2O} , celle qui correspond à la condition d'équilibre pour cette température basse

$$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \left(\frac{K_1}{P_{10_2}} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Pratiquement, il ne présente pas de difficulté d'adopter ce rapport $\frac{P_{H_2}}{P_x}$ tel que P_x soit au contraire plus petit que P_{2H_2O} qui correspond à la condition d'équilibre pour la température haute, qui est celle du maintien à la température de recuit T_4

$$\frac{P_{H_2}}{P_{2H_2O}} = \left(\frac{K_2}{P_{2O_2}} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Dans ce dernier cas, cette même atmosphère artificielle remplit par conséquent une fonction réductrice, et la dissociation des oxydes de fer serait exprimée comme ci-dessous



A cet effet, la seule condition à observer serait donc de maintenir constamment $P_{H_2O} < P_x < P_{2H_2O}$.

Il est important à noter que l'apport des vapeurs d'eau de l'extérieur doit être très faible. En effet, il est possible de faire suivre ainsi à une

grande partie de l'oxygène un circuit fermé : le produit de dissociation de l'oxyde de fer, la vapeur d'eau qui se forme sur la surface de l'acier où sa concentration doit être très forte, se diffuse dans la zone de basse température, d'où son oxygène, en formant l'oxyde de fer, revient constamment à nouveau à la zone de haute température où il est dissocié, et ainsi de suite.

Ainsi, l'oxydation à des basses températures joue un second rôle utile en facilitant l'évacuation continue de la vapeur d'eau formée par la réduction de l'oxyde. Ceci permet de maintenir la valeur de P_c nécessaire avec un rapport très faible des gaz frais de l'extérieur, ce qui est intéressant au point de vue économique.

La présence de la vapeur d'eau dans la zone des hautes températures donne lieu en outre à la décarburation superficielle de l'acier qui est désirable dans ce cas, du fait qu'elle permet d'obtenir une surface métalliquement propre et uniforme et qui n'est constituée que par les grains de ferrite.

En chauffant l'acier en présence de l'hydrogène, on a la réaction



A l'équilibre, on a

$$\frac{K_t}{P_c} = \frac{(P_{\text{H}_2})^2}{P_{\text{CH}_4}},$$

où K_t est la constante de dissociation de méthane,

P_{H_2} , la pression partielle d'hydrogène,

P_c , la pression partielle de vapeur de carbone.

P_{CH_4} , la pression partielle de méthane.

A l'équilibre avec le carbone de l'acier pour chaque température donnée, la pression partielle de vapeur de carbone du système méthane-hydrogène-carbone vapeur de carbone de l'acier est égale à la pression de vapeur de carbone de l'acier.

Cette dernière varie suivant le degré de saturation de l'acier en carbone. La constante de dissociation de méthane K_t est indépendante par contre du degré de saturation de l'acier en carbone et est constante pour une température donnée.

Comme à l'équilibre P_c est égal à la pression de vapeur de carbone de l'acier, la quantité de méthane dans le système à l'équilibre est d'autant plus faible que la teneur de l'acier en carbone est plus petite.

Notre travail expérimental nous avait démontré que, dans le cas présent de traitement de courte durée de l'acier doux, la décarburation superficielle de l'acier n'est possible qu'en présence de la vapeur d'eau qui

baisse la contenance de méthane et favorise, par conséquent, la décarburation suivant les réactions ci-dessous :



Il découle de ce qui précède que, contrairement aux théories existantes sur le traitement thermique de l'acier dans l'atmosphère dite « réductrice » (1), nous avons trouvé de grands avantages non seulement à ne pas chercher à éliminer la vapeur d'eau d'une telle atmosphère, mais bien au contraire à l'introduire volontairement. Ceci, bien entendu, à la condition formelle de régler d'une façon précise le dosage de cette composante, d'une part, et de l'exclure aussi complètement que possible pendant l'étape de refroidissement de l'acier, d'autre part.

En effet, si la présence d'une proportion strictement déterminée de vapeur d'eau pendant les étapes de chauffage et de maintien à la température est, dans notre cas, indispensable, par contre la vapeur d'eau doit être éliminée d'une façon aussi absolue que possible lors de l'étape de refroidissement. Le seul effet pratiquement possible de la vapeur d'eau, au cas de sa présence pendant cette dernière étape, serait la réoxydation de la surface de l'acier, ce qui aurait pu se produire d'ailleurs d'autant plus facilement que la surface de l'acier après la réduction de l'oxyde n'est plus protégée par la pellicule protectrice de l'oxyde, et possède donc la faculté de s'oxyder, comme nous avons pu le remarquer, avec une facilité et une rapidité extrêmement grandes.

La valeur du rapport $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}$ pour la réaction hydrogène-oxyde de fer peut être estimée, pour les températures de recuit, d'après Sibilleff [66] (*Fours électriques*, 1934), à 0,5 environ. Au-dessous de 600°, la valeur de ce rapport n'a pas été évaluée. Nous avons pu constater personnellement que l'atmosphère d'hydrogène contenant 1¹/₂ pour 100 de vapeur d'eau est fortement oxydante dans ce cas à 200°.

Il est donc évident que la proportion admissible de vapeur d'eau doit être extrêmement faible dans le cas où une atmosphère remplissant

(1) Le terme impropre, malheureusement encore en usage dans le langage technique, de l'atmosphère « réductrice », avait prêté à une certaine confusion d'idées en faisant perdre de vue, pour les recherches techniques, le fait bien connu qu'un même mélange gazeux en présence d'un métal donné peut avoir, en fonction de la température, soit un effet réducteur, soit neutre ou enfin oxydant.

De nombreuses recherches entreprises ces dernières années, principalement aux États-Unis d'Amérique, en Angleterre et en Allemagne, avaient pour but la mise au point de la production d'une atmosphère universelle qui soit vraiment réductrice pour la totalité des étapes du cycle thermique d'un traitement, ce qui n'est pas du tout rationnel, comme nous le démontrons.

pendant le refroidissement une fonction protectrice contre la réoxydation, est constituée en sa majeure partie par un gaz inactif tel que l'azote, comme il est proposé par nous.

Nous avons trouvé, en effet, de grandes avantages également à nous écarter de l'idée générale admise dans la technique de traitements thermiques continus dans l'atmosphère artificielle, qui n'est, à notre avis, qu'une mauvaise habitude suivant laquelle une atmosphère déterminée est choisie pour l'ensemble d'un traitement donné.

L'efficacité d'une atmosphère artificielle étant essentiellement variable pour chacune des étapes de traitement que nous avons examinées plus haut, il est beaucoup plus rationnel d'adopter une autre atmosphère plus efficace pour l'opération de refroidissement.

L'utilisation, pour le refroidissement, d'une atmosphère dont la majeure partie est constituée par de l'azote, le restant étant de l'hydrogène, permet de réduire, suivant la loi de Dalton, pour une pression totale de l'atmosphère P , donnée, la pression partielle de l'hydrogène P_{H_2} :

$$P_{H_2} = P - P_{N_2}$$

ceci au minimum possible pour que P_{H_2} reste toutefois à n'importe quel moment au-dessus de la valeur correspondant à l'équilibre du système méthane-hydrogène-oxygène-vapeur d'eau, l'élimination absolue de ces deux derniers gaz étant en pratique irréalisable.

Or, comme nous l'avons trouvé, cette basse pression P_{H_2} permet d'éviter l'effet néfaste d'absorption d'hydrogène, aussi bien par l'acier que par l'aluminium liquide.

Il est à noter, en outre, que cette composition de l'atmosphère présente l'avantage d'éliminer pratiquement le risque d'explosion en cas de pénétration accidentelle d'air à l'intérieur de l'enceinte remplie d'atmosphère contenant de l'hydrogène.

III. — Immersion.

L'acier, ayant subi le traitement de préparation de surface et le maintien à la température de recuit, se refroidit suivant le régime et dans les conditions qui ont été indiqués plus haut. A l'aide de dispositifs automatiques, l'acier se trouvant toujours sous la protection de l'atmosphère artificielle est immergé, en l'absence de tout corps étranger, dans le bain d'aluminium en fusion au moment où sa température atteint exactement la même valeur que celle du bain.

Aucun échange calorifique n'ayant ainsi lieu entre l'acier et le bain, la température de ce dernier peut être maintenue automatiquement à une valeur convenable et seulement légèrement supérieure à celle de

fusion de ce métal. D'autre part, le temps d'immersion peut être réduit ainsi au minimum mécaniquement réalisable.

Après le court séjour à la température du bain, l'acier, étant déjà aluminé, reprend le régime de refroidissement qui a été indiqué au début de ce chapitre.

Il serait important de noter que la nécessité de maintien du bain à une température basse, comme nous l'avons signalé dans la Deuxième Partie de cette étude, devient, dans le cas d'aluminage, tout à fait impérieuse, ceci afin d'éviter l'absorption d'hydrogène par l'aluminium qui est d'autant plus énergique que la température du bain est plus élevée.



CHAPITRE II.

DESCRIPTION DES APPAREILS.

La figure 2 représente une vue d'ensemble de l'installation expérimentale construite suivant le principe exposé et capable de recuire et d'aluminiser de 4 à 6 tonnes par 24 heures de bande d'acier.

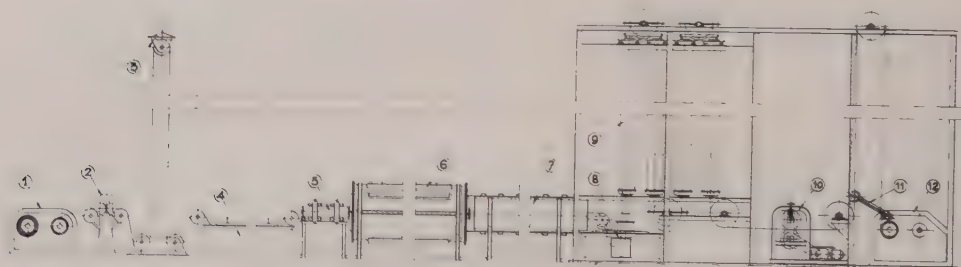


Fig. 2.

Comme il est représenté sur ce plan, les bobines de bande, qui viennent directement de laminoirs à froid, sont posées sur le dévidoire (1) où elles se déroulent librement, la bande étant entraînée à travers l'installation par les rouleaux entraîneurs (10).

La fin d'une bobine est soudée avec le commencement de la bobine suivante au moyen d'une soudeuse électrique par point (2). Pendant cette dernière opération, l'alimentation continue de l'installation en bande est assurée en faisant diminuer la longueur du chemin parcouru par l'acier entre les poulies du dispositif d'accumulation (3) qui comportent à cet effet une poulie qui se déplace, suivant les besoins et d'une façon automatique, dans un plan vertical.

Après le parcours à travers un dispositif de déshuilage (4), la bande s'introduit par le dispositif d'étanchéité (5) dans le four de traitement thermique et chimique (6), rendu étanche à l'air atmosphérique et rempli d'un mélange gazeux. Ce dispositif d'étanchéité empêche pratiquement l'air atmosphérique de se diffuser, même temporairement ou accidentellement à l'intérieur du four, et de dérégler la composition du mélange gazeux s'y trouvant, qui, pour remplir efficacement ses fonctions, doit être maintenue strictement constante dans le temps.

Le four (6) comporte des éléments de chauffage électrique divisés en plusieurs zones de chauffage, la température de chacune de ces zones étant réglée automatiquement et avec une grande précision par les appareils pyrométriques.

L'acier, en traversant le four (6), subit le traitement de préparation de surface simultanément avec son échauffement à la température de recuit, suivant les méthodes qui ont été exposées dans le chapitre précédent. Il passe ensuite dans le dispositif de refroidissement (7) qui forme avec le four un ensemble étanche aux gaz. Dans le refroidisseur, la bande perd une quantité déterminée des calories emmagasinées par elle, de façon à avoir, au moment de son immersion dans le bain d'aluminium en fusion (8), strictement la même température que ce bain.

Afin de pouvoir régler et ajuster la quantité de calories évacuées, le refroidisseur (7) comporte des carnaux de refroidissement communiquant avec l'air atmosphérique, mais étanches par rapport aux gaz entourant la bande traitée; ces carnaux sont obturés par des registres. En réglant l'ouverture de ces registres, on peut régler, d'après une température de recuit et une production horaire déterminées, la quantité de calories à évacuer pour ramener la bande à la température voulue au moment de l'immersion dans le bain.

La bande immergée, comme il vient d'être expliqué, sort du bain soit par un dispositif d'essorage, soit librement.

La température du bain est maintenue à une valeur constante à l'aide du four électrique de maintien en fusion, contrôlé automatiquement.

La bande aluminée est refroidie en passant dans les moufles calorifugées (9), dont le calorifugeage et la longueur sont prévus de façon à réaliser ce refroidissement suivant le régime qui a été indiqué au chapitre précédent.

Ces moufles sont disposés verticalement comme indiqué sur la figure, la bande étant guidée dans sa position verticale par les tambours qui sont également calorifugés; en haut et en bas de chaque moufle, des orifices de ventilation obturables sont prévus. Les registres de réglage prévus pour ces orifices permettent de régler le régime de refroidissement en faisant circuler autour de la bande, plus ou moins énergiquement, l'air atmosphérique qui est aspiré par les orifices se trouvant en bas et est évacué par le tirage naturel des orifices se trouvant en haut. La progression de la bande à travers l'appareil est assurée dans les conditions précisées plus haut par les rouleaux entraîneurs (10).

Le produit fini est enroulé en bobines par l'enrouleuse double (12) munie d'un dispositif automatique (11) de synchronisation de la vitesse linéaire de l'enroulement avec celle des rouleaux entraîneurs (10).

CHAPITRE III.

RÉSULTATS OBTENUS.

I. — Recuit.

Les résultats que nous exposons ci-dessous ont été obtenus avec l'acier doux Martin à 0,06-0,08 de C, laminé à froid par un procédé moderne en partant de tôle de 3^{mm} environ, avec une réduction allant jusqu'à 0,28-1^{mm} sans recuit intermédiaire.

La micrographie de la figure 3 montre, avec un agrandissement de 150, la structure de l'acier laminé dans ces conditions et avant le traitement

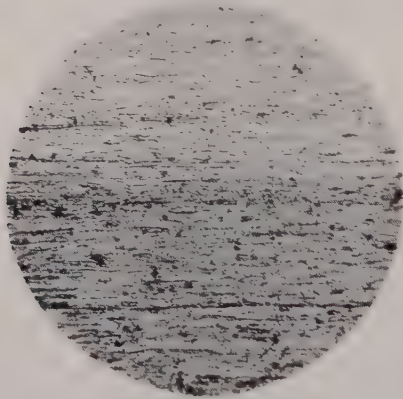


Fig. 3.

de recuit-aluminage. L'examen de cette micrographie nous montre un fort allongement et un écrasement des grains résultant de cette importante réduction.

Les micrographies suivantes représentent, à des agrandissements différents, la structure de l'acier aluminé obtenu avec les appareils que nous avons décrits, et indiquent que le recuit effectué simultanément avec l'aluminage permet d'obtenir la recristallisation complète des

grains et fait disparaître, par conséquent, l'effet d'écrouissage résultant du laminage à froid.

Le Tableau VIII donne les résultats des essais Ericksen pris au hasard dans un grand nombre d'échantillons d'épaisseurs différentes.

La comparaison des résultats indiqués par ce tableau avec les normes pour les qualités commerciales en usage données par le Tableau IX, démontre que ces résultats dépassent de beaucoup les normes « fer-blanc » et « Martin-Emboutissage », et approchent de près ceux du « feuillard laminé à froid ».

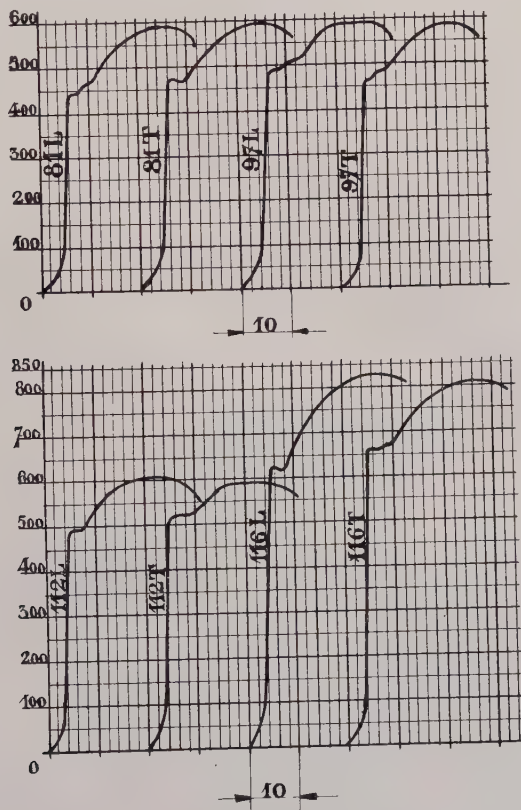


Fig. 4.

Le Tableau X représente les caractéristiques mécaniques du produit pour les échantillons les plus caractéristiques dont les micrographies correspondantes sont reproduites ci-après.

La figure 4 donne les diagrammes de traction pour les échantillons précités.

L'examen des résultats de ces essais démontre que les qualités mécaniques de ce nouveau produit sont comparables en général à des qualités de tôle galvanisée et de fer-blanc du commerce.

Il est à noter que les paliers à la limite élastique des diagrammes de traction peu étendue (de 3 à 6 pour 100) démontrent que ce produit n'a pas la tendance, très souvent rencontrée pour l'acier laminé à froid, de présenter, lors des ses déformations plastiques, le phénomène de formation de lignes de Lüder, ce qui a d'ailleurs été démontré par les essais de roulage et d'emboutissage que nous avons eu déjà l'occasion d'exécuter.

TABLEAU VIII.

Essais « Ericksen ».

Numéro d'échantillon.	Épaisseur en mm.	1 ^{er} essai.	2 ^e essai.
52.....	0,36	8,9	8,7
81.....	0,78	10,9	10,6
97.....	0,75	9,9	10,7
112.....	0,75	10,6	10,3
116.....	1,02	10,1	10,8

TABLEAU IX.

Normes « Ericksen ».

Épaisseur en mm.	Fer-blanc.	Martin- Emboutissage.	Feuillard laminé à froid.
0,15.....	—	—	8,20
0,20.....	6,15	7,20	8,55
0,25.....	6,60	7,55	8,85
0,30.....	6,95	7,80	9,15
0,35.....	7,25	8,00	9,40
0,40.....	7,55	8,25	9,55
0,45.....	7,75	8,45	9,70
0,50.....	7,95	8,60	9,85
0,55.....	8,15	8,80	9,90
0,60.....	8,35	8,95	10,10
0,65.....	8,50	9,10	10,20
0,70.....	8,65	9,25	10,35
0,75.....	8,80	9,40	10,50
0,80.....	8,95	9,55	10,60
0,85.....	9,00	9,70	10,70
0,90.....	9,20	9,80	10,80
1,00.....	—	10,10	11
1,10.....	—	10,30	11,20
1,20.....	—	10,50	11,40
1,30.....	—	10,75	11,60

TABLEAU X.

Essais de traction.

Numéro d'échantillon.	Sens.	Épaisseur en mm.	Limite élastique.	Charge de rupture.	Allongement (%).
52.....	L	0,36	32,1	39,8	31,3
52.....	T	0,36	32,8	41,3	31,3
81.....	L	0,78	26,2	35,3	31,3
81.....	T	0,78	28,7	35,5	31,3
97.....	L	0,75	30,8	36,9	31,3
97.....	T	0,75	31,8	37,2	28,1
112.....	L	0,75	29,5	37,2	31,3
112.....	T	0,75	32,2	37,2	31,3
116.....	L	1,02	29,1	40,1	32
116.....	T	1,02	32,2	39,1	33,3

Les essais de pliages alternés ont donné un résultat approchant de celui présenté par le fer-blanc ordinaire, en ce qui concerne le comportement de l'acier.

II. — Structure du revêtement.

Le bain utilisé était de l'aluminium pur de la première catégorie, c'est-à-dire Al 99,5 %, Si + Fe = 0,5 %, et toutes les précautions possibles à l'échelle industrielle ont été prises pour éviter la souillure de l'analyse de ce bain par des impuretés quelconques.

Nous avons donc respecté le principe de l'homogénéité qui a été énoncé dans la Première Partie de cette étude, d'une façon tout à fait exceptionnelle pour une production industrielle, ceci aussi bien en ce qui concerne l'analyse de l'acier, la préparation de sa surface, que l'analyse du revêtement. L'immersion se faisait donc en mettant en contact direct à égalité de température le fer et l'aluminium en fusion pratiquement chimiquement purs et exempts d'oxyde. En effet, la présence de silicium, surtout en si faible quantité, ne peut pas avoir d'influence sur la résistance à la corrosion de l'aluminium, comme nous l'avons indiqué dans la Première Partie de cette étude.

Il est à noter toutefois que la contenance primitive du bain en Fe était évidemment sensiblement augmentée en cours de marche, par suite de la dissolution de l'acier traité. Cette contenance, qui est fonction de la température du bain, varie également suivant la surface totale de l'acier traité par unité de temps.

La micrographie de la figure 5 représente la structure caractéristique du revêtement ainsi obtenu ayant une couche intermédiaire de composé Al_3Fe bien prononcée. On y voit deux couches aluminées juxtaposées. A est l'acier, B est la couche très mince de solution d'aluminium dans Fe, C est la couche de composé de fer et d'aluminium Al_3Fe , D est la couche de liaison entre Al_3Fe et Al, et E est la couche extérieure de revêtement d'aluminium pur.

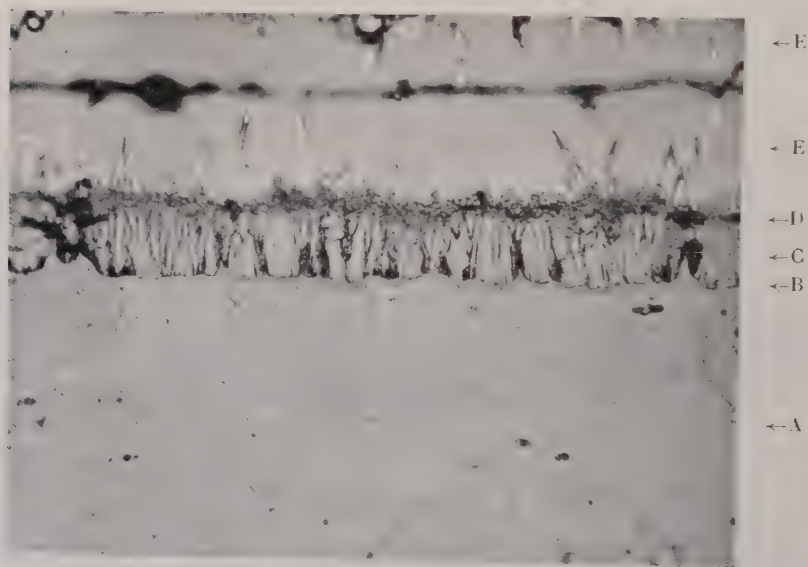


Fig. 5.

La couche B de solution de l'aluminium dans le fer est très mince et d'une épaisseur très uniforme qui ne varie même pas aux nœuds des grains. On ne voit, en effet, aucune trace de pénétration intercrystalline qui aurait pu affaiblir la cohésion des grains et, par conséquent, la possibilité d'allongement du produit.

La couche de composé Al_3Fe , d'une épaisseur importante dans ce cas, se différencie en sa structure très nettement des couches analogues des composés d'autres métaux tels que le zinc utilisé pour le revêtement à chaud de l'acier.

Au lieu des structures lamellaires en couches de plusieurs composés à teneurs différentes en fer que nous voyons par exemple dans le cas de la galvanisation, nous sommes en présence de cristaux de Al_3Fe bien homogènes et réguliers qui sont orientés dans le sens perpendiculaire à la surface de l'acier.

De même, la liaison entre cette couche et l'acier présente un aspect inaccoutumé en sa régularité et la façon dont les cristaux Al_3Fe semblent s'incruster dans l'acier.

La micrographie de la figure 6 montre d'une façon particulièrement nette avec un agrandissement de 1000 le mécanisme de l'accrochage de cette couche Al_3Fe .

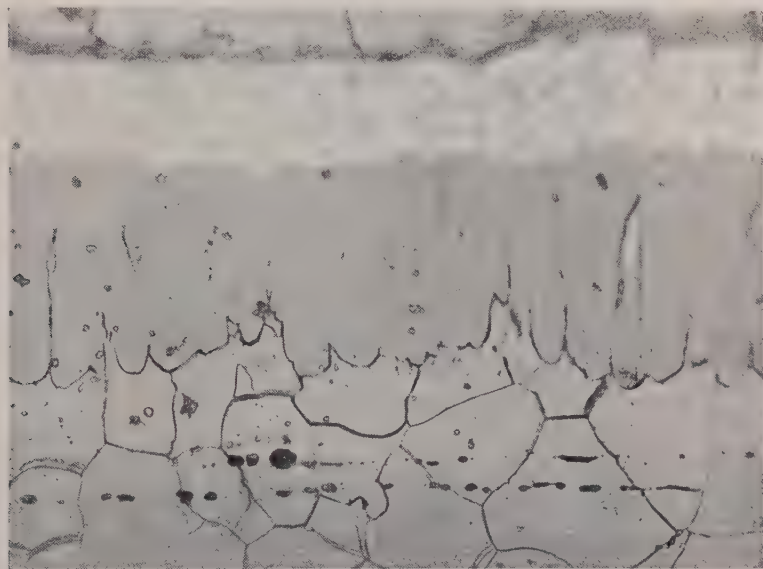


Fig. 6.

La couche D de liaison entre Al_3Fe et Al est très mince et également très régulière. Elle est constituée probablement par le mélange de cristaux d'aluminium et de Al_3Fe .

En ce qui concerne la couche extérieure d'aluminium E, son épaisseur est bien régulière et sa structure relativement homogène. Elle contient néanmoins des inclusions de particules de Al_3Fe et de Al_2O_3 que nous n'avons pas pu faire éviter totalement du fait du point de fusion relativement élevé du bain.

En variant les divers facteurs tels que la température d'immersion, la vitesse de déplacement de l'acier, la température du bain, etc., il est possible de varier dans de larges proportions les épaisseurs relatives et absolues de ces différentes couches. En effet, la comparaison des micrographies des figures 7, 8, 9, 10 et 11 représentant respectivement, à des agrandissements de 200, les structures des échantillons nos 52, 97, 112, 116 et 128, dont les caractéristiques mécaniques ont été indiquées plus haut, révèle une grande diversité des couches obtenues.

Ainsi, sur la figure 7, la couche Al Fe est extrêmement faible, tandis que la couche d'aluminium est cinq fois plus épaisse que cette dernière.

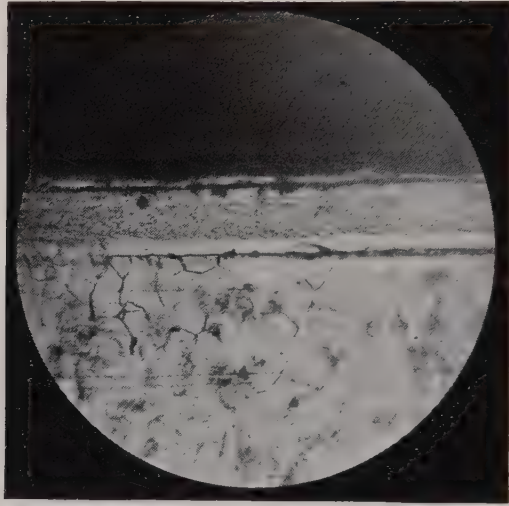


Fig. 7.

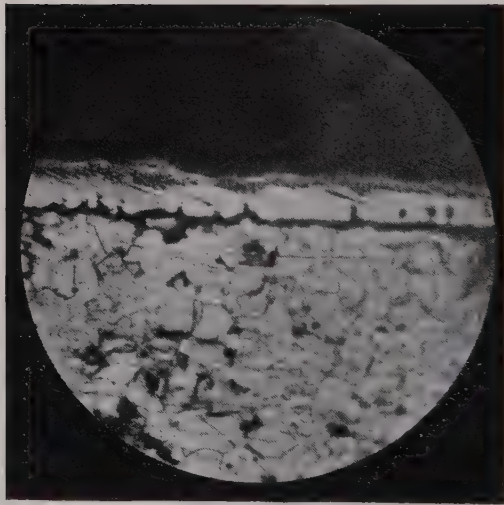


Fig. 8.

La couche Al₂Fe de la figure 8 est quatre fois plus épaisse que sur la micrographie précédente, et la couche d'aluminium est, par contre, quatre fois plus mince.

La figure 9 montre une couche Al_3Fe d'une épaisseur moyenne qui est revêtue d'une couche d'aluminium très forte.



Fig. 9.

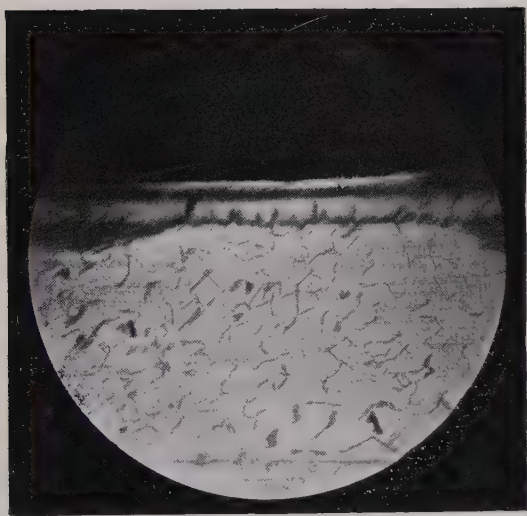


Fig. 10.

La figure 10 représente la couche Al_3Fe de même épaisseur que sur la micrographie précédente, mais revêtue d'une couche d'aluminium qui est cinq fois moins épaisse.

L'examen de l'ensemble de toutes ces micrographies démontre que, dans tous les cas, ces couches sont toujours bien uniformes et régulières et que le mécanisme de liaison entre ces couches reste toujours le même. Ceci explique le fait que l'adhérence du revêtement reste parfaite dans tous les cas. Sur mille essais Eriksen environ, que nous avons eu l'occasion d'effectuer, pas un échantillon n'a présenté même de trace de décollement du revêtement à la cassure de l'acier. Ce fait peut être considéré comme un résultat tout à fait remarquable, si l'on compare l'adhérence de ce nouveau revêtement à celle d'un revêtement de zinc par exemple, même

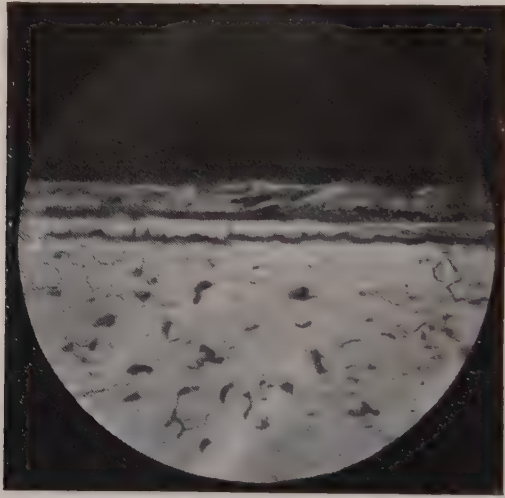


Fig. 11.

fabriqué par les procédés les plus perfectionnés. Par contre, la structure particulière du revêtement d'aluminium et probablement encore plus la nature même de l'aluminium, sont les causes d'un comportement médiocre et spécifique des échantillons à l'essai de pliage. En effet, si le revêtement des surfaces extérieures des échantillons pliés en deux supporte les pliages les plus cruels d'une façon absolument parfaite, ceux des revêtements intérieurs présentent une fissure de la couche d'aluminium pour le pliage sur arrondi inférieur à 3 mm . Ainsi, le revêtement d'aluminium extérieur, se déformant sur un rayon R plus grand que celui de la fibre moyenne de déformation de l'échantillon, supporte parfaitement l'effort d'allongement qui en résulte, même pour les valeurs de R aussi faibles que $0^{\text{mm}},25$; par contre, le revêtement intérieur se déformant sur un rayon r plus petit que celui de la fibre moyenne de déformation, ne supporte pas l'effort de compression pour les valeurs de r plus petit que 3 mm .

Il est à noter toutefois que la fissure très mince que présente dans ce dernier cas le revêtement n'atteint généralement pas la couche aluminium Al_3Fe et s'arrête à la couche d'aluminium extérieure, ce qui est révélé d'ailleurs par l'immersion dans le bain Gushmann qui ne donne pas lieu généralement à des formations de bleu de Prusse sur la ligne de fissure. Ceci prouve donc que l'acier continue à être protégé par la couche Al_3Fe qui reste intacte.

L'absence de la porosité du revêtement qui est révélée par l'examen des micrographies a été confirmée par les essais Cushmann effectués sur un grand nombre d'échantillons.

Cet essai consiste à immerger les échantillons à température ambiante en les dégraissant préalablement et protégeant avec de la paraffine les tranches dénudées dans un bain composé comme suit :

Ferricyanure de potassium à 1 p. 100.....	3 parties
Sulfate d'ammoniaque.....	1 partie
Eau.....	96 parties

Au bout de 30 minutes environ, on voit nettement se former sur les pores un précipité de bleu de Prusse. Les échantillons de $25 \times 25^{\text{cm}}$ soumis à l'action de ce bain n'ont laissé apparaître aucun point bleu après une immersion de 2 heures.

Pour souligner l'importance de ce fait extrêmement favorable, nous rappelons que la porosité du fer-blanc et de l'acier plombé n'a jamais pu être évitée industriellement malgré des études et des recherches innombrables. D'après Maass [67] (*Korrosion u. Metallschutz*, 1925), on admet en Allemagne pour le fer-blanc trois pores maximum par centimètre carré détecté par l'essai au ferricyanure pour la première qualité, et de 4 à 12 pores pour le revêtement désigné comme légèrement poreux. En appliquant ces normes pour les échantillons de $25 \times 25^{\text{cm}}$, on aurait eu le nombre de pores admis pour les deux surfaces : $25 \times 25 \times 2 \times 3 = 3750$ dans le premier cas, et $25 \times 25 \times 2 \times 12 = 15\ 000$ dans le second cas.

Le poids du revêtement d'aluminium que nous avons eu l'occasion d'obtenir varie suivant les échantillons de 70 à 180^{gr} par mètre carré double face.

III. — Applications de l'acier aluminé.

L'utilisation de revêtements d'aluminium pour la protection rationnelle de l'acier a été préconisée depuis longtemps par des autorités telles que A. Sang (*Rev. Métall.*, 1912), De Lattre (*Protection des Métaux contre la corrosion*, 1927), Évans, Hedges, etc.

Il est à noter que le problème de l'aluminage à chaud a été très activement étudié en U.S.A. et en Allemagne depuis de nombreuses années, surtout en vue du remplacement par l'aluminium de l'étain de plus en plus déficient, pour la production du fer-blanc.

L'intensité de ces recherches s'explique par l'intérêt économique très grand qui serait présenté par ce remplacement du fait de l'abondance relative de l'aluminium, son prix d'achat beaucoup plus bas et sa résistance supérieure à l'attaque des agents de corrosion atmosphériques (l'aluminium remplissant une fonction anodique par rapport au fer, contrairement à l'étain qui est cathodique dans ce cas). D'autre part, l'aluminium possède une dureté plus grande que celle de l'étain (Al-26 Brinnell, Sn-15, Pb-4 à 6). Par conséquent, sa résistance aux agents de l'érosion est également plus grande. En outre, il est important de noter que le résultat de l'attaque de l'aluminium par un produit chimique quelconque ne donne jamais un résidu coloré ou un corps qui soit nocif [68].

Il résulte de ce qui a été dit précédemment que le remplacement par l'aluminium de l'étain pour la production du fer-blanc destiné à la fabrication des boîtes et récipients *pour les produits à conserver secs* ne présenterait que des avantages.

De même, en tenant compte des propriétés connues de l'aluminium, il est à présumer que le fer-blanc aluminé trouverait les applications très avantageuses suivantes : ustensiles de cuisine, de laiterie, beurrerie, fromagerie, brasserie, sucrerie, confiserie, huilerie, industries des corps gras, industries des pétroles et de ses dérivés, récipients pour vernis, peintures, laques, cire, essence avec ou sans alcool, etc.

Le plomb étant actuellement également déficient, la fabrication de *tubes Berkman* en acier aluminé présenterait une solution extrêmement intéressante pour cette importante industrie.

Le prix de revient de l'aluminage à chaud étant grosso modo cent fois moins élevé que celui obtenu par le procédé de calorisation, de nombreuses applications de l'acier aluminé à chaud peuvent être envisagées pour la fabrication des tôles et des pièces différentes qui doivent résister à la corrosion à des températures moyennes.

Les boîtes à conserves en aluminium pur étant fabriquées déjà depuis plusieurs années et en grandes quantités en Allemagne et en Norvège [9, 69, 70] (*Métaux*, mai-juin 1941; *Aluminium*, février 1941, p. 57; *Mécanique*, mars-avril 1941, p. 45), le fer-blanc aluminé trouverait indiscutablement son application la plus intéressante dans cette industrie extrêmement importante. En effet, les inconvénients présentés par les boîtes en aluminium pur (absence de rigidité, bosselage des boîtes et prix de revient élevé) n'existeraient pas dans le cas de l'acier aluminé.

L'expérience des boîtes en aluminium pur avait démontré que les produits suivants, donnés à titre d'exemple, sont susceptibles d'être conservés en se trouvant en contact avec l'aluminium :

Viandes, pâtes, charcuterie, triperie, en gelée ou au gras;

Petits pois, carottes, haricots verts, etc.;

Sardines à l'huile, sprats fumés, crustacés, à la condition de ne pas avoir été préparés dans des récipients en fer ou en fer galvanisé;

Fruits sucrés, etc. [71].

Par contre, certains produits, comme par exemple la choucroute et les harengs marinés, nécessitent la protection de l'aluminium par la couche M. B. V. (traitement très économique et simple).

Enfin, les autres produits, comme les épinards et les tomates, nécessitent l'emploi de vernis gras, les mêmes qui sont utilisés pour les boîtes en fer-blanc ordinaire. Ces vernis peuvent être déposés d'une façon économique sur une face des feuilles aluminées à l'aide des machines à imprimer existantes et au prix de 2^{fr},214 par mètre carré (tarif de mai 1942, Chambre Syndicale des Imprimeurs sur métaux).

RÉSUMÉ DES RÉSULTATS ET CONCLUSION.

Les procédés de métallisation à chaud sont de loin les plus répandus par suite de leur prix de revient peu élevé et de la haute qualité de protection obtenue. Leur haute qualité s'explique par le fait que seulement ces procédés permettent d'obtenir une couche intermédiaire de composé de métal de revêtement et de métal de base. Or, l'existence de cette couche intermédiaire est la condition essentielle pour l'obtention d'un revêtement adhérent capable de résister aux déformations mécaniques.

Il serait par conséquent de haut intérêt de moderniser et de développer les procédés usuels de métallisation à chaud qui sont très anciens. En appliquant rationnellement les nouveaux moyens fournis à cet effet par la technique moderne de traitement thermique à atmosphère artificielle, on peut parer aux inconvénients et aux insuffisances des méthodes usuelles et, en particulier, résoudre le problème important de l'aluminage de l'acier, problème qui n'a pas été solutionné jusqu'à ces derniers temps.

Pour élaborer un procédé permettant d'obtenir ce résultat, nous avons procédé, dans la première partie de notre étude, à l'analyse sommaire des méthodes usuelles. A cet effet, nous avons formulé d'abord les règles scientifiques générales concernant la question de la métallisation, en utilisant les données récentes fournies par la science dans le domaine de la lutte contre la corrosion.

Nous avons examiné ensuite dans quelle mesure les méthodes usuelles de métallisation sont en accord avec ces règles scientifiques d'une part, et, d'autre part, dans quelle mesure leurs applications plus complètes pourraient conduire à des améliorations ultérieures de ces dernières.

L'analyse des résultats de notre examen nous a amené à la conclusion que les améliorations ultérieures et, en particulier, la solution du problème d'aluminage de l'acier, ne pourraient être obtenues qu'en changeant radicalement les méthodes usuelles de préparation des surfaces, ainsi que les conditions d'immersion dans le bain de métal de revêtement en fusion.

La deuxième partie de notre étude est consacrée à l'historique, à l'exposé et à l'analyse des procédés de métallisation à chaud sous gaz. En examinant l'exemple concret le plus actuel de métallisation d'une bande d'acier laminé par un procédé moderne, nous démontrons que l'application du principe de préparation des surfaces au moyen des mélanges gazeux ayant une fonction réductrice permet de satisfaire les règles scientifiques énoncées et présente en même temps la solution industrielle la plus rationnelle.

La partie expérimentale de notre thèse confirme les conclusions de notre étude par les résultats pratiques que nous avons obtenus à grande échelle dans le cas de métallisation, qui peut être considéré comme le plus difficile : l'aluminage à chaud de bandes d'acier.

Le procédé utilisé peut être résumé de la manière suivante :

Le traitement thermique de recuit de l'acier préalable à la métallisation est effectué dans une enceinte à atmosphère artificielle, dont la composition et l'effet varient suivant les différentes fonctions qu'elle doit remplir au cours du traitement;

En traversant cette enceinte, l'acier est porté et maintenu à la température de recuit, puis il est immergé dans un bain d'aluminium en fusion en le refroidissant, préalablement à son immersion, jusqu'à une température ayant strictement la même valeur que celle du bain;

L'acier est traité en présence d'un mélange d'azote et d'hydrogène exempt de vapeur d'eau, qui circule en sens inverse du déplacement de l'acier en cours de traitement, une quantité strictement déterminée de vapeur d'eau et d'hydrogène étant ajoutée à ce mélange avant que l'acier ait commencé à se refroidir pour être immergé dans le bain.

L'atmosphère artificielle ainsi créée, chacune de ses trois composantes étant correctement dosée, remplit une fonction oxydante lors du passage de l'acier à travers la zone de montée en température, ce qui facilite cette dernière opération en augmentant le coefficient de rayonnement calorifique de l'acier traité. Cette même atmosphère remplit par contre une fonction réductrice et en même temps décarburante dans la zone de

hautes températures, ce qui permet d'obtenir une surface de l'acier métalliquement propre avant son immersion dans le bain. Cette atmosphère remplit enfin une fonction neutre pendant le refroidissement préalable à l'immersion; en outre, la pression partielle de l'hydrogène étant basse dans cette zone, ceci permet le dégagement de l'hydrogène absorbé par l'acier pendant le traitement, et rend pratiquement négligeable l'effet néfaste de l'absorption de ce dernier gaz par l'aluminium en fusion.

Le revêtement obtenu avec le bain d'aluminium pur à 99,5 pour 100 est caractérisé par la présence d'une couche intermédiaire de composé Al_3Fe continue et exceptionnellement adhérente.

Il a été constaté que cette couche possède une flexibilité beaucoup plus grande, par exemple, que celle présentée par les composés de zinc et de fer.

L'épaisseur de cette couche est relativement grande, ceci malgré le temps d'immersion très court et la température du bain maintenue automatiquement aussi bas que possible.

Ce fait démontre que l'aluminium possède une affinité très grande pour le fer. Il peut être utilisé par conséquent à l'état pur pour le revêtement de l'acier à chaud, le mécanisme de la formation d'un tel revêtement étant analogue à celui de zinc ou d'étain.

Par conséquent, les résultats obtenus dans le cas le plus difficile, celui de l'aluminage, peuvent servir d'appui à notre théorie en ce qui concerne également ces derniers revêtements.

Conclusion.

Pour obtenir rationnellement sur l'acier un revêtement protecteur efficace d'aluminium ou d'autre métal déjà utilisé dans la métallisation à chaud, il faut et il suffit :

Déshuiler ou dégraisser s'il y a lieu l'acier par un procédé efficace;

Réduire l'oxyde se trouvant sur la surface de l'acier en le portant à la température de traitement préalable de recuit en présence d'une atmosphère spéciale convenable;

Immerger l'acier ainsi traité dans le bain de métal de revêtement en fusion, en l'absence de tout corps étranger, ainsi que de gaz occlus, en empêchant sa réoxydation ou l'oxydation du bain et en respectant les règles scientifiques établies;

Automatiser tout le processus.



BIBLIOGRAPHIE.

- [1] BABLIK, H., *Grundlagen des Verzinkens*, 1930, J. Springer, Berlin.
- [2] DE LATTRE, M. G., *Protection des Métaux contre la corrosion*, 1927, (L'Usine, Paris).
- [3] GUERILLOT, *Protection des Métaux contre la corrosion*.
- [4] RAWDON, H. S., *Protective metallic coatings*.
- [5] PETER, F. et LE GAL, G., *Arch. Eisenhüttenw.*, 9, 1935-1936, S. 285-91.
- [6] FLOWER, P. W., *History of tin and tin-plat.*, 1880, Bell et Sons, London.
- [7] SANG, A., *Le zingage du fer et de l'acier* (*Rev. Métall.*, janvier 1912).
- [8] THALEMANN, *Eigenschaften der Feuerverzinkung-Gestaltung zu verzinkender Werkstücke*. Oberflächentechn., 1939.
- [9] *Métaux*, mai-juin 1941, p. 44.
- [10] STANSEL, N. R., *Industrial electric heating*, 1933, J. Wiley, New-York.
- [11] PASCHKIS, V., *Electrische Industrieöfen für Weiterverarbeitung.*, 1932, J. Springer, Berlin.
- [12] SPOWERS, W. H., Jr., *A new galvanizing furnace. Blast Furnace and Steel Plant*, june 1936, p. 512.
- [13] MATHIEU, F. F., *La situation mondiale de l'étain* (*Publ. Assoc. ing. Ecoles de mines*, Mons, 1933, f. 4, n° 47, p. 519).
- [14] BERTHELOT, C., *L'étain* (*Chimie et Industrie*, t. 33, n° 4, avril 1935, p. 1001).
- [15] HEDGES, E. S., *Protective films on metals*, 1937, Chapman, London.
- [16] EVANS, U. R., *Metallic corrosion, passivity and protection*, 1937, Arnolds et C^e, London.
- [17] CHAUDRON, G., *Théories de la corrosion* (*Aciers Sp., Mét. et All.*, octobre 1934, Vol. IX, n° 110).
- [18] BURNS, R. M. and SCHUH, A. E., *Protective coatings for metals*, 1939, Reinhold, New-York.
- [19] MC KAY, R. J. and WORTHINGTON, R. *Corrosion resistance of metals and alloys*, 1939, Reinhold, New-York.
- [20] *Hütte* (*Taschenbuch für Eisenhüttenleute*, 1930, W. Ernst, Berlin).
- [21] GRARD, C., *La corrosion en métallurgie*, 1936, Berger-Levrault, Paris.
- [22] TROUBINE, C. G., *Les gaz occlus dans l'acier* (en Russe), 1937, Moscou.
- [23] LUECK, R. H. and BLAIR, H. T., *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, n° 54, 1928, p. 257.
- [24] DENISON, A. and DARNIELLE, R. B., *Trans Amer. Electrochem. Soc.*, n° 76, 1939.
- [25] SCHIKORR, G., *The cathodic behaviour of zinc versus iron in hot tap water* (*Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, n° 76, 1939).

- [26] MONTELUCCI, G., *Revêtements à chaud de l'acier avec l'eutectique cadmiumzinc (Aciers Sp., Métaux et Alliages*, octobre 1934, p. 509).
- [27] PETER, F. *Der Stand der Feuerverzinnung von Stahlblech (Stahl u. Eisen*, 17 Februar 1938, p. 165).
- [28] VACHET, P., *Communication au Congrès Internat. des Mines, de la Métallurgie et de la Géologie appliquées*.
- [29] FOURNIER, C. R. *Acad. sci.*, séance du 8 avril 1935.
- [30] BASTIEN, P., *La corrosion des alliages ultra-légers (Aciers Sp., Métaux et All.*, octobre 1934, vol. IX, p. 408).
- [31] DUMAS, A., *L'aluminium et ses alliages (Aciers Sp., Métaux et All.*, octobre 1934, p. 399).
- [32] LAKHTINE, J. M., *Métaux pour l'aviation (en Russe)*, 1936, Moscou.
- [33] CHAUDRON et DANDRES, *Communication au Congrès Intern. des Mines, de la Métallurgie et de la Géologie appliquées*, Paris, 20-26 octobre 1935.
- [34] BABLIK, H., *La galvanisation du fer*, 1927, Dunod, Paris.
- [35] PEIRCES, W. M. et BARTELLS, G. C., *Pin Hole Corrosion in Galvanized Watering Tanks (Metals and Alloys*, Febr. 1940, p. 43-44).
- [36] CAMBI, L. e TOJA, V., *La produzione nazionale del cadmio (Giorn. di Chem. Ind. e Appl.*, 1931, vol. 13, p. 281).
- [37] MONTELUCCI, G., *Sulla protezione del ferro mediante cadmio (Congresso Intern. di Navigaz. Aerea.*, Roma, 1927, vol. III, p. 425).
- [38] PILLING, N. B. and BEDWORTH, R. E., *J. Inst. Met.*, n° 29, 1923.
- [39] BRAGG, W. L. and DARBYSHIRE, C. A., *Trans. Faraday Soc.*, n° 28, 1932, p. 522.
- [40] PATTERSON, W. S., *J. Soc. Chem. Ind.*, n° 50, 1931, p. 120.
- [41] ANDERSON and FULLER, *Corrosion of Zinc (Metals and Alloys*, sept. 1939).
- [42] STEINHEIL, A., *Ann. Physik*, 1934, n° 19, p. 465.
- [43] DARBYSHIRE et COOPER, E. R., *Trans. Faraday Soc.*, n° 30, 1934, p. 1038.
- [44] LIDDELL, D. M., *The Metallurgists and Chemists, Handbook*, 1930, Mc Graw-Hill, New-York.
- [45] PODOPRIGORA, S. S., *L'acier (en Russe)*, 1933, Moscou.
- [46] SHANNON, R. W., *Sheet steel and tin plate*, 1933, New-York.
- [47] KLUYTMANS, M. C., *La galvanisation à chaud*, 1927 (*L'Usine*, Paris).
- [48] ROCQUET, P., *Flux inclusions in Hot-Dipped Tin Coatings. (Intern. Tin Research and Development Counc.*, octobre 1938, n° 80).
- [49] *Iron and Steel Engineer*, April-Mai 1937.
- [50] *Iron and Steel Engineer*, September 1937.
- [51] *Iron and Steel Engineer*, January 1938.
- [52] HAYES, A. and BURNS, R. S., *The cold rolling of Mild Steel Sheets and Strips (Trans. American Soc. for Metals*, March, 1937, vol. XXV, n° 1, p. 129).
- [53] COURNOT, J., *Les revêtements protecteurs (Aciers Sp., Mét. et All.*, vol. IX, n° 110, octobre 1934, p. 495).
- [54] BECQUEREL, *Mémoire sur la dorure galvanique*.
- [55] HILPERT, *Ber. Chem. Gesell.*, 42, 1909, p. 4575.
- [56] EASTMAN, E. D. and EVANS, R. M., *Equilibria involving the oxides of iron (Amer. Chem. Soc. Jour.*, 1924, p. 888-903).

- [57] MURPHY, D. W. and JOMINY, W. E., *Influence of atmosphere and temperature on the Behaviour of Steel in forging furnace*, 1931, Univ. of Michigan, *Engineering Research*, Bul. 21, Mich.
 - [58] ALFERIEFF, M., *C. R. Acad. Sc.*, séance du 9 novembre 1942.
 - [59] CROWTHER, H. G., *Degreasing of Metal Parts. Metal Ind.*, London, janvier 12, 1940, Vol. 56, p. 23.
 - [60] HERMANN, C. C. and MITCHELL, R. W., *Cleaning Metals for Electroplating (Iron Age*, Vol. 144, déc. 7, 1939, p. 45).
 - [61] *Iron and Steel Engineer*, Septembre 1937, p. 18-G.
 - [62] CHALNEFF, V. G., *Laminage des tôles fines* (en Russe), 1938, Moscou, p. 190.
 - [63] ORLOWSKI, P., *De la préparation par décapage et dégraissage des surfaces métalliques, avant revêtements superficiels (Aciers Sp., Mét. et All.*, vol. IX, n° 110, octobre 1934, p. 498).
 - [64] TEN BOSCH, M., *La transmission de la chaleur*, 1930, Dunod, Paris.
 - [65] GROEBER, H., *Einführung in die Lehre von der Wärmeübertragung*, 1926, J. Springer, Berlin.
 - [66] SIBILEFF, A. V. *Fours électriques* (en Russe), 1934, Moscou.
 - [67] MAASS, E., *Korrosion u. Metallschutz*, 1925, n° 1, p. 124.
 - [68] *Renseignements pratiques sur l'Aluminium et ses alliages*, mai 1941, (*L'Aluminium français*, Paris, p. 4).
 - [69] *Aluminium*, février 1941, p. 57.
 - [70] *Mécanique*, mars-avril 1941, p. 45.
 - [71] *L'Aluminium dans les Industries chimiques et alimentaires*, 1941 (*L'Aluminium français*, Paris, p. 132-135).
-

TABLE DES MATIÈRES.

	PAGES.
PRÉAMBULE.....	1
INTRODUCTION.....	3

PREMIÈRE PARTIE.

MÉTHODES USUELLES DE MÉTALLISATION DE L'ACIER A CHAUD.

CHAPITRE I. — QUALITÉ PROTECTIVE DE REVÊTEMENT.....	7
I. — Règles scientifiques.....	7
II. — Propriétés du métal de protection qui influent sur la qualité du revêtement.....	8
1. Tension électromotrice.....	8
2. Affinité.....	8
3. Homogénéité.....	8
4. Pellicule protective d'oxydes.....	9
5. Propriétés physiques.....	9
III. — Propriétés du métal protégé qui influent sur la qualité du revêtement....	9
IV. — Qualités du revêtement proprement dit.....	10
CHAPITRE II. — EXAMEN DES MÉTHODES USUELLES DE MÉTALLISATION.....	11
I. — Métaux utilisés pour le revêtement.....	11
1. Tensions électromotrices.....	11
2. Affinité.....	13
3. Homogénéité.....	13
4. Pellicule protectiv.....	17
5. Propriétés physiques.....	19
II. — Aciers utilisés par les industries de métallisation à chaud.....	20
III. — Structure du revêtement obtenu.....	21
CHAPITRE III. — AMÉLIORATIONS POSSIBLES DE LA QUALITÉ DU REVÊTEMENT..	23
RÉSUMÉ DE LA PREMIÈRE PARTIE.....	25

DEUXIÈME PARTIE.

MÉTALLISATION A CHAUD SOUS GAZ RÉDUCTEURS.

	PAGES.
CHAPITRE I. — GÉNÉRALITÉS.....	17
I. — <i>Nécessité de la révision des procédés usuels</i>	17
II. — <i>Métallisation par procédés continus</i>	18
CHAPITRE II. — HISTORIQUE DES PROCÉDÉS A CHAUD SOUS GAZ.....	16
CHAPITRE III. — PRINCIPE FONDAMENTAL DES PROCÉDÉS SOUS GAZ.....	12
RÉSUMÉ DE LA DEUXIÈME PARTIE.....	13

TROISIÈME PARTIE.

PROCÉDÉ PROPOSÉ. — ALUMINAGE DE L'ACIER.

CHAPITRE I. — PRINCIPE.....	15
I. — <i>Recuit</i>	15
II. — <i>Préparation de surface</i>	18
III. — <i>Immersion</i>	12
CHAPITRE II. — DESCRIPTION DES APPAREILS.....	14
CHAPITRE III. — RÉSULTATS OBTENUS.....	16
I. — <i>Recuit</i>	16
II. — <i>Structure du revêtement</i>	19
III. — <i>Applications de l'acier aluminé</i>	15
RÉSUMÉ.....	17
CONCLUSION.....	19
BIBLIOGRAPHIE.....	61



SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'influence de l'hydrogène sur la conductibilité thermique
des matériaux calorifuges.

Vu et approuvé :

Paris, le 1943.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL MONTEL.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GILBERT GIDEL.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS

117748 Quai des Grands-Augustins, 55.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS

117748 Quai des Grands-Augustins, 55.
